

明 細 書

アミノカルボニルナフトール誘導体およびシアノナフトール誘導体
ならびにそれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、新規なシアノナフトール誘導体およびその製造方法に関する。本発明はまた、新規なアミノカルボニルナフトール誘導体およびその製造方法に関する。該アミノカルボニルナフトール誘導体は、該シアノナフトール誘導体の合成

10

背景技術

2-ナフトール誘導体は共役ポリエン系を形成し、電子帯に吸収を有する縮合芳香族化合物の中で最も安価な化合物の1つであり、合成用原料として利用し易い。したがって、例えば、染料・顔料等の色材、感光材料、液晶性ポリエステル等の高分子材料などの種々の特徴ある材料の合成原料として用いられてきた。

15

特に、シアノ基を有するナフトール誘導体は、液晶材料、染料・顔料等の色材、医薬品等の生理活性物質などの合成原料として有用な物質である。種々のシアノ基を有する2-ナフトール誘導体、例えば、ナフタレン環上の6位にシアノ基を有する6-シアノ-2-ナフトールの誘導体（特開昭59-106473号および特開昭63-174963号公報）および3位にシアノ基を有する3-シアノ-2-ナフトールの誘導体（特開昭63-174963号公報）などが知られている。

20

しかし、2-ナフトールの3位と6位の両方に置換基を有するシアノナフトール誘導体はいまだ知られていない。

25

また、本発明者らは、2-ナフトール誘導体の中でも2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸の誘導体が、アゾ化合物合成用のカップラーとして用いた場合に、種々の色相および光学特性を示すアゾ化合物が得られる点で特に有用であることを見出した（特許第3224397号公報、特許第3228516号公報、特許第3393869号公報、特許第3393870号公報、国際公開

第00/23525号パンフレットおよび国際公開第01/87859号パンフレット)。

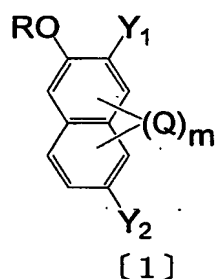
アゾ化合物用のカップラー成分として、そしてまた2-ナフトールの3位と6位の両方に置換基を有するシアノナフトール誘導体を合成するために、新たな種類の置換基を有する2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸の誘導体が求められている。

発明の開示

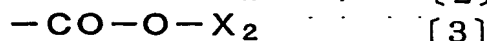
本発明の目的は、新規なシアノナフトール誘導体およびその製造方法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、種々の化合物、特に上記のシアノナフトール誘導体の合成用中間体として有用な、アミノカルボニル基を有する新規ナフトール誘導体およびその製造方法を提供することである。

本発明は、式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体を提供する：



〔式中、Y₁およびY₂は独立に、アミノカルボニル基、式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕およびカルボキシ基；



からなる群から選択される基であり、Y₁およびY₂の少なくとも一方はアミノカルボニル基である；

nは1または2の整数である；

X₁は、炭素原子数1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい脂肪族基、置換基を有していてもよい芳香族基、

および置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基からなる群から選択される基である；

X_2 は、炭素原子数1～6の分岐を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい脂肪族基である；

5 Aは、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基である；

Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NH-$ からなる群から選択される基である；

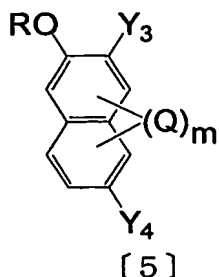
10 Qは、分岐を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、分岐を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、およびニトロソ基からなる群から選択される基である；

mは、0～3の整数である；

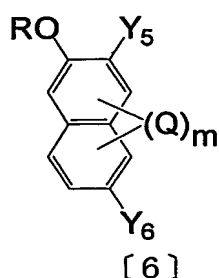
15 Rは、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が2～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である]。

式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体のなかでも、Rが、炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である化合物が種々の化合物の合成中間体として好ましい。かかるアミノカルボニルナフトール誘導体は、以下に説明するシアノナフトール誘導体の合成のための中間体として好適に利用されうる。

25 本発明はまた、式〔5〕で表されるカルボキシル基を有するナフトール誘導体のカルボキシル基を酸ハロゲン化物に変換する工程、および得られたナフトール誘導体の酸ハロゲン化物とアンモニアとを反応させる工程を含む、式〔6〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体の製造方法を提供する；

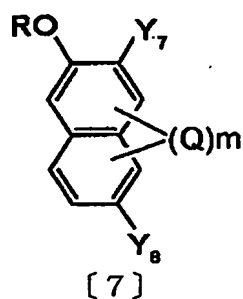


〔式中 Y_3 および Y_4 は独立に、カルボキシ基、式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕からなる群から選択される基であり、 Y_3 および Y_4 の少なくとも一方はカルボキシ基である；R、Qおよびmは式〔1〕と同意である〕；



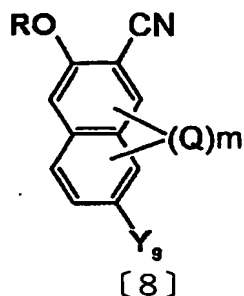
〔式中 Y_5 および Y_6 は独立に、アミノカルボニル基、式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕からなる群から選択される基であり、 Y_5 および Y_6 の少なくとも一方はアミノカルボニル基である；R、Qおよびmは上記と同意である〕。

さらに本発明は、上記のアミノカルボニルナフトール誘導体を中間体として使用することにより合成されうる、式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類を提供する：



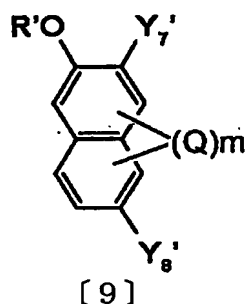
〔式中、 Y_7 および Y_8 は独立に、シアノ基、式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕、カルボキシ基およびアミノカルボニル基からなる群から選択される基であり、 Y_7 および Y_8 の少なくとも一方はシアノ基である；Q、Rおよびmは式〔1〕と同意である〕。

本発明はまた、式〔8〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類を提供する：



〔式中、 Y_9 はシアノ基、式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕、カルボキシ基およびアミノカルボニル基からなる群から選択される基である； R 、 Q および m は式〔1〕と同意である〕。

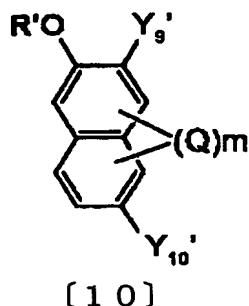
さらに本発明は、式〔9〕で表されるカルボキシ基を有するナフトール誘導体のカルボキシ基をアミノカルボニル基に変換する工程、および得られたアミノカルボニル基を有するナフトール誘導体を脱水剤と反応させる工程を含む、式〔10〕で表されるシアノナフトール誘導体の製造方法を提供する：



〔式中、 Y_7' および Y_8' は独立に、カルボキシ基、式〔2〕、式〔3〕および式〔4〕からなる群から選択される基であり、 Y_7' および Y_8' の少なくとも一方はカルボキシ基である；

R' は炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である；

Q および m は式〔1〕と同意である〕。



〔式中、 Y_9' および Y_{10}' は独立に、シアノ基、式〔2〕、式〔3〕および

式〔４〕からなる群から選択される基であり、 Y_9 、 Y_{10} の少なくとも一方はシアノ基である；

R' 、 Q および m は上記と同意である】。

本発明のシアノナフトール誘導体の製造方法において使用される脱水剤は好ましくはオキシ塩化リンである。

図面の簡単な説明

図１は、実施例１で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図２は、実施例２で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図３は、実施例３で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図４は、実施例４で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図５は、実施例５で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図６は、実施例６で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図７は、実施例７で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図８は、実施例８で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図９は、実施例９で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図１０は、実施例１０で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図１１は、実施例１１で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図１２は、実施例１２で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを

示す図である。

図 1 3 は、実施例 1 3 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

5 図 1 4 は、実施例 1 4 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 1 5 は、実施例 1 5 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 1 6 は、実施例 1 6 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

10 図 1 7 は、実施例 1 7 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 1 8 は、実施例 1 8 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

15 図 1 9 は、実施例 1 9 で得たアミノカルボニル化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 0 は、式 [I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 1 は、式 [I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 2 は、式 [I I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 3 は、式 [I V] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

20 図 2 4 は、式 [V] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 5 は、式 [V I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 6 は、式 [V I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 7 は、式 [V I I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 2 8 は、式 [I X] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

25 図 2 9 は、式 [X] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 3 0 は、式 [X I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 3 1 は、式 [X I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 3 2 は、式 [X I I I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

図 3 3 は、式 [X I V] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本明細書および特許請求の範囲において、「芳香族基」とは、6員の単環または縮合環であって、縮合環の環数4までの芳香族基を意味する。

「共役二重結合を有する複素環基」とは、1以上のN、SおよびOからなる群から選択されるヘテロ原子を含み、共役二重結合を有する5員乃至6員の単環または縮合環である複素環基を意味する。縮合環を形成する場合は、環数6までのものとする。

本発明の式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体および式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体において、 Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 が式〔2〕で表される基である場合の Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 の例としては、アルキルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基などが挙げられる。これらの基に含まれる芳香族基および脂肪族基は、さらにハロゲン原子、ハロゲン化 C_{1-6} アルキル基、ニトロ基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、およびシアノ基などの置換基を有していてもよい。

上記式〔2〕中、 X_1 が置換基を有していてもよい芳香族基の場合の X_1 の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環などが挙げられる。 X_1 が置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基である場合の X_1 の例としては、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアゾール、テトラゾール、インドール、1H-インダゾール、プリン、4H-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ベンゾフランなどが挙げられる。

X_1 上の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン化 C_{1-6} アルキル、ニトロ基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基（たとえばメトキシ基）、シアノ基、フェノキシ基、ピリミジルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、スルホン酸基、エステル化されたカルボキシル基（たとえばアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基）、アミド化されたカルボキシル基（たとえばフェニルアミノカルボ

ニル基)、アルキルアミノスルホニル基、およびアリール基を有することのある C_{2-6} アルケニル基等が挙げられる。

かかる置換基は、アルカリ金属との塩の形態であってもよい。

X_1 上の置換基が芳香族基を含む場合には、その環上にさらに一個以上の別の置換基、たとえば、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、フェニル基、シアノ基などを有していてもよい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 が式〔3〕で表される基である場合の Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロピルオキシカルボニル基、*i*s*o*-プロピルオキシカルボニル基、 n -ブチルオキシカルボニル基などが挙げられる。

Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 が式〔4〕で表される基である場合の Y_1 、 Y_2 、 Y_7 または Y_8 の例としては、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基などが挙げられる。上記式〔4〕中の環Aを形成する置換基を有していてもよい芳香族基の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環などが挙げられ、置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基の例としてはチオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアゾール、テトラゾール、インドール、1*H*-インダゾール、プリン、4*H*-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ベンゾフランなどが挙げられる。

式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体ならびに式〔7〕および式〔8〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体のRの例としては、水素原子、アルカリ金属(例えばナトリウム、カリウム)、炭素原子数が1~20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、 n -オクチル基、 n -ヘキサデシル基)およびアシル基(例えばアセチル基)、およびフェニルアルキル基(例えばベンジル基)などが挙げられる。

特に、式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体において、Rが

炭素原子数が 1～20 の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である化合物が、本発明のシアノナフトール誘導体の合成のための中間体として好ましい。

以下、式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体の製造方法を説明するが、これは本発明を限定するものではない。

Y₁およびY₂の両方がカルボキシル基でない式〔1〕の化合物の好ましい合成方法は、式〔5〕で表されるカルボキシル基を有するナフトール誘導体のカルボキシル基を、酸ハロゲン化物に変換する工程、および得られたナフトール誘導体の酸ハロゲン化物をアンモニアと反応させる工程を含む。

また、Y₁およびY₂の一方がアミノカルボニル基で他方がカルボキシル基である式〔1〕の化合物の好ましい合成方法は、Y₁およびY₂の一方がアミノカルボニル基で他方が式〔3〕で示されるエステル基である式〔1〕のアミノカルボニルナフトール誘導体を、水性媒体中でエステル基を塩基により加水分解する工程、および生成物を酸析する工程を含む。

前記の酸ハロゲン化反応に用いる酸ハロゲン化剤としては、塩化チオニル、臭化チオニル、塩化オキサリルなどが挙げられる。また、酸ハロゲン化反応に用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

式〔5〕で表されるカルボキシル基を有するナフトール誘導体と酸ハロゲン化剤の反応温度は、80℃以下が好ましく、30～50℃が特に好ましい。

酸ハロゲン化物とアンモニアとの反応は酸ハロゲン化反応完了後に、溶媒および過剰の酸ハロゲン化剤を減圧留去などによって除去し、酸ハロゲン化物を単離し、酸ハロゲン化反応に用いた溶媒と同様の溶媒中で、酸ハロゲン化物とアンモニアと反応させればよい。あるいは、酸ハロゲン化反応後に過剰の酸ハロゲン化剤を除いた後に、直接酸ハロゲン化物とアンモニアとを反応させてもよい。

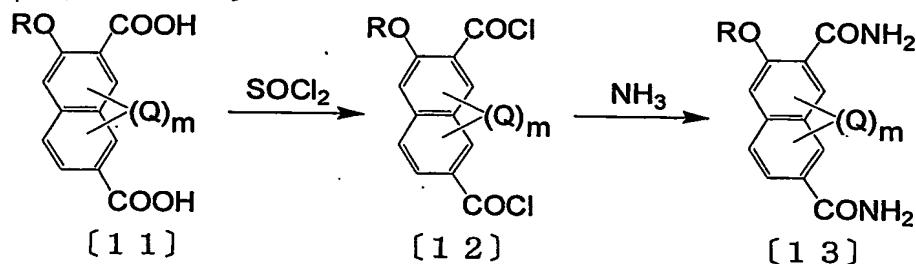
式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体において、Rがアルキル基、アシル基、フェニルアルキル基である化合物は、Rが水素原子である式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体の水酸基を、公知の方法に従いアルキル化、アシル化、またはフェニルアルキル化することによって得ることができる。また、式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体にお

いて、Rがアルカリ金属である化合物は、Rが水素原子である式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体を、低級アルコール等の有機溶媒に溶解し、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシド、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の塩基性アルカリ金属化合物で処理することにより得ることができる。

- 5 以下により具体的に、式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体の合成方法を説明する。

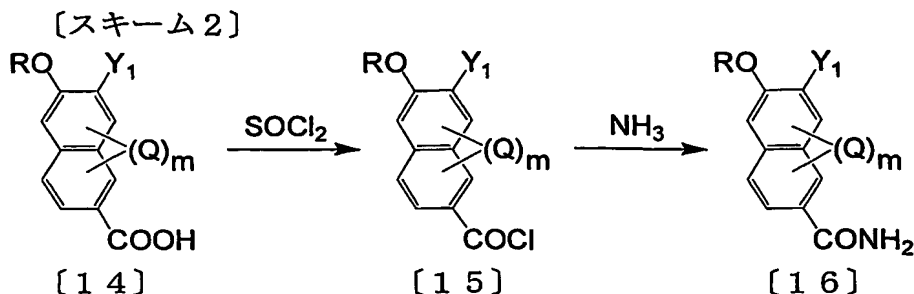
3位および6位がともにアミノカルボニル基である式〔1〕のアミノカルボニルナフトール誘導体は、スキーム1に示すように、式〔11〕で表される2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸誘導体と塩化チオニルとを反応させ、
10 カルボン酸塩化物である式〔12〕で表される化合物を得、次いでカルボン酸塩化物とアンモニアとを反応させることにより調製することが出来る。

〔スキーム1〕



〔式〔11〕、式〔12〕および式〔13〕において、Q、m、およびRは式〔1〕と同意。〕

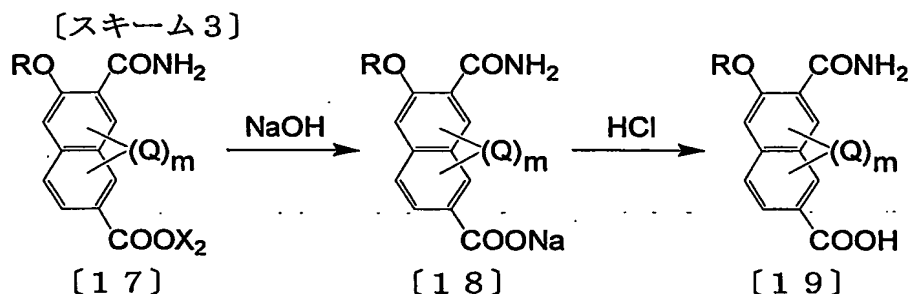
- 15 また、3位及び6位的一方のみがアミノカルボニル基であり、他方の基が式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕からなる群より選択される基であるアミノカルボニルナフトール誘導体、例えば6位のみがアミノカルボニル基であるアミノカルボニルナフトール誘導体は、スキーム2に従って調製することができる。即ち、6位がアミノカルボニル基である式〔1〕の化合物は、式〔14〕で表される2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸誘導体と塩化チオニルとを
20 反応させ、カルボン酸塩化物である式〔15〕で表される化合物を得、次いでカルボン酸塩化物とアンモニアとを反応させることにより調製することが出来る。3位のみがアミノカルボニル基である式〔1〕の化合物も同様に調製することができる。



[式 [14] ~ 式 [16] において、 Y_1 は、式 [2]、式 [3]、および式 [4] から選択される基。Q、m および R は式 [1] と同意。]

3 位及び 6 位の一方がアミノカルボニル基であり、他方がカルボキシル基である式 [1] のアミノナフトール誘導体は、上記のスキーム 2 に示す方法により得られるアミノカルボニルナフトール誘導体から、以下に記載する方法により調製することができる。

例えば 3 位がアミノカルボニル基であり、6 位がカルボキシル基である式 [1] のアミノカルボニルナフトール誘導体は、以下のスキーム 3 に示すように、 Y_2 が式 [3] で示される基である、式 [17] で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体を、水性媒体中でそのエステル基を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基により加水分解し、次いで生成物を、塩酸、硫酸、硝酸などの酸により酸析することにより調製することが出来る。3 位がカルボキシル基である式 [1] のアミノカルボニルナフトール誘導体も同様に調製することができる。



前記のスキーム 1、スキーム 2 およびスキーム 3 の出発化合物である式 [1]、式 [14] および式 [17] で表される 2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸誘導体の調製方法は特に限定されないが、例えば国際公開第 96/32366 号パンフレット、および国際公開第 01/87859 号パンフレットに記載の方法により調製することができる。

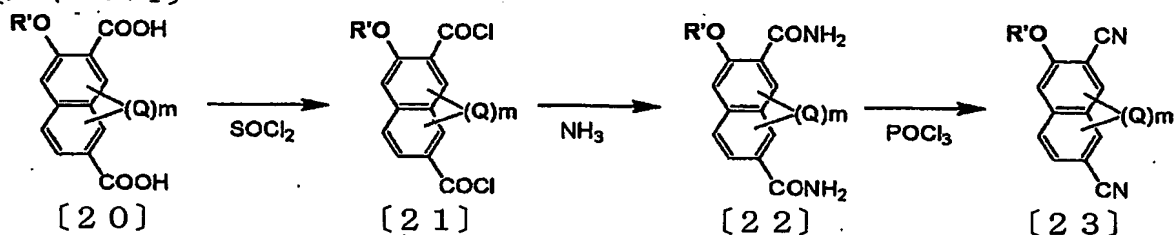
このようにして得られるアミノカルボニルナフトール誘導体は、例えば、脱水

反応により、そのアミノカルボニル基をシアノ基へ変換してシアノナフトール誘導体を導くことができる。即ち、本発明のアミノカルボニルナフトール誘導体は、種々の新規な２-ナフトール誘導体の合成のための中間体として有用である。

以下に、式〔７〕で表されるシアノナフトール誘導体の製造方法を説明するが、これは本発明を限定するものではない。

Rがアルキル基またはフェニルアルキル基であり、Y₇ およびY₈ が共にシアノ基である本発明のシアノナフトール誘導体は、式〔２０〕で表されるナフトール誘導体から、以下のスキーム４に従い調製することができる：

〔スキーム４〕



〔式〔２０〕～〔２３〕で表される化合物において、

R' は、炭素原子数が１～２０の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である；

Qおよびmは式〔１〕と同意である〕。

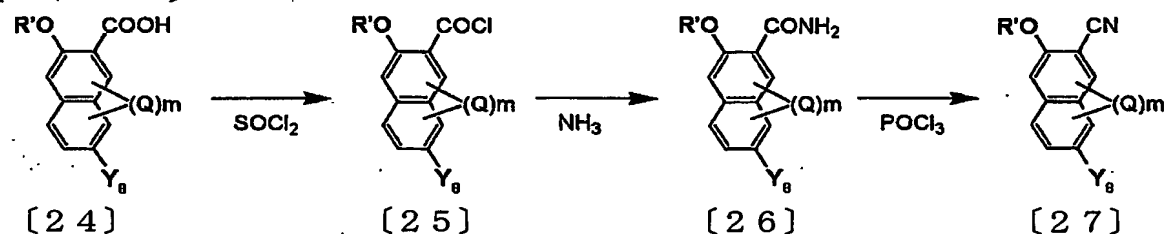
具体的には式〔２０〕で表される化合物のカルボキシル基を、テトラヒドロフラン、キシレン、トルエンなどから選択される溶媒中で、塩化チオニルなどと反応させることにより、クロロカルボニル基に変換して式〔２１〕で表される化合物を得る。次いで、式〔２１〕で表される化合物をアンモニアと反応させ、式〔２２〕で表されるアミノカルボニル基を有するナフトール誘導体を得る。得られた式〔２２〕で表されるナフトール誘導体を、o-ジクロロベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼンなどから選択される溶媒中で、５０～２００℃、好ましくは８０～１６０℃にてオキシ塩化リン、三塩化リン、五酸化二リン、五塩化リン、塩化チオニル、p-トルエンスルホンクロリド、ベンゼンスルホンクロリド、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、シクロヘキサノン-１，２-ジカルボン酸無水物、２-クロロベンゾオキサゾリウム塩などから選択される脱水剤と反応させ、アミノカルボニル基をシアノ基に変換することに

より、式〔23〕で表されるシアノナフトール誘導体を得る。

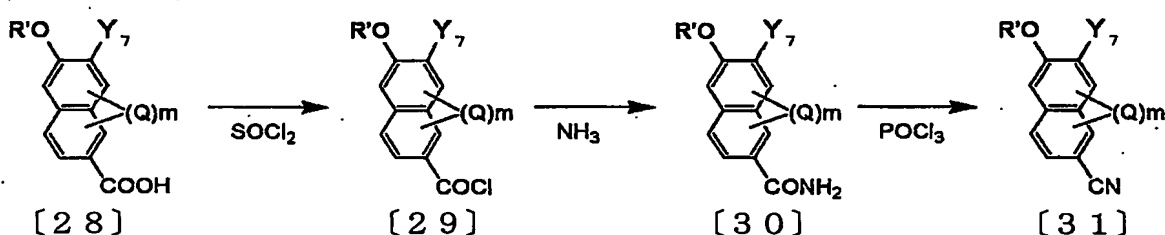
脱水剤としては、オキシ塩化リンが特に好ましい。

Rがアルキル基またはフェニルアルキル基であり、Y₇ またはY₈ の何れか一方のみがシアノ基であり、他方が式〔2〕、式〔3〕または式〔4〕で表される基である、本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、式〔24〕または〔28〕で表されるナフトール誘導体から、以下のスキーム5またはスキーム6に従い調製することが出来る：

〔スキーム5〕



〔スキーム6〕



〔スキーム5およびスキーム6中の式〔24〕～〔31〕で表される化合物において、

- 10 R' は、炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である；

Y₇、Y₈ は式〔2〕、式〔3〕および式〔4〕から選択される基である；
Qおよびmは式〔1〕と同意である〕。

- 15 なお、スキーム4～6において、シアノナフトール誘導体の原料となる式〔20〕、式〔24〕、および式〔28〕で表されるナフトール誘導体は、国際公開第96／32366号パンフレット、および国際公開第01／87859号パンフレットに記載の方法により得ることができる。

- 20 Rが水素原子である、本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、上記スキーム4～6により得られる式〔23〕、式〔27〕、または式〔31〕

で表されるシアノナフトール誘導体を、塩化アルミニウム、臭化水素酸などと反応させることにより得ることが出来る。

またRがアシル基である、本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、Rが水素原子である式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体を、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ピバル酸などから選択されるアシル化剤と反応させることにより得ることができる。

Rがアルカリ金属である、本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体の塩は、Rが水素原子である式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体を、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドなどの塩基性アルカリ金属化合物と反応させることにより得ることができる。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムが好ましく、ナトリウム、カリウムが特に好ましい。

Y₇ およびY₈ の何れか一方にカルボキシル基を有する本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、Y₇ およびY₈ の何れか一方が式〔3〕で表されるカルボン酸エステルである式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体を、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類、またはこれらのアルコール類の水溶液から選択される溶媒中で、水酸化ナトリウムなどの塩基の存在下に加熱し加水分解した後に、塩酸などにより酸析することにより得ることが出来る。

Y₇ およびY₈ の何れかがカルボキシル基である場合には、カルボキシル基はアルカリ金属塩を形成していてもよい。アルカリ金属塩の調製方法および好ましいアルカリ金属の種類は式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体のRと同様である。

Y₇ およびY₈ の何れか一方にアミノカルボニル基を有する本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、Y₇ およびY₈ の何れか一方がカルボキシル基である式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体のカルボキシル基を、カルボン酸クロリドとアンモニアの反応などの常法によって、アミノカルボニル基へ変換することにより得ることが出来る。

Y₇ および Y₈ の何れか一方に、式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕から選択される基を有する、本発明の式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体は、スキーム5またはスキーム6に示す方法によっても調製することが出来るが、Y₇ および Y₈ の何れか一方がカルボキシル基である式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体のカルボキシル基を、国際公開第96/32366号パンフレット、および国際公開第01/87859号パンフレットに記載の方法に従い、式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕で表される基に変換することによっても得ることが出来る。

産業上の利用の可能性

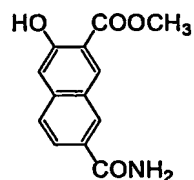
本発明のアミノカルボニルナフトール誘導体は、そのまま若しくは、種々の有機化合物の合成中間体として使用される。また、本発明のアミノカルボニルナフトール誘導体から得られる種々のナフトール誘導体は、特にアゾ化合物のカップラーとして、耐候性などに優れた種々の色相のアゾ化合物の合成を可能にする。

また、本発明のシアノナフトール誘導体は、アゾ色素およびジケトピロロピロールを含む染料および顔料などの色材、液晶材料および液晶性ポリエステルなどの高分子材料などの合成原料として好適に利用される。

さらに、本発明のシアノナフトール誘導体は、3位および6位の両方に置換基を有する為、多様な色相の色材の合成が可能であり、特に染料および顔料などの色材の合成原料として好適に用いられる。

以下、実施例1～19により本発明のアミノカルボニルナフトール誘導体の合成を詳細に説明する。

実施例1



Mol. Wt.: 245.2

3-ヒドロキシ-2-メトキシカルボニル-7-ナフトエ酸 14.8g を THF 110.0g に溶解し、溶液に N, N-ジメチルホルムアミド 0.5g および塩化チオニル 14.3g を逐次添加し、混合物を 50℃ にて 2 時間反応させた。反応物が

ら過剰の塩化チオニルを留去し、反応物に再びTHF 1100gを加えて溶液とした。この溶液にアンモニアガスを添加しながら、40℃にて2時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、析出物をろ過し、水およびメタノールで十分洗浄した後、乾燥して、白色粉末である目的化合物126gを得た〔分解点：203℃、質量分析：m/z（-） 244〕。

この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr法）を図1に示す

実施例2～実施例18

実施例1の3-ヒドロキシ-2-メトキシカルボニル-7-ナフトエ酸を表1に示すカルボン酸に代えることの他は、実施例1と同様にしてアミノカルボニル化合物を合成した。ただし、塩化チオニルはカルボン酸当量が2当量の場合、2倍量使用した。合成したアミノカルボニル化合物の融点・分解点および質量分析値を表1に示す。また、これら化合物の赤外吸収スペクトル（KBr法）を図2～図18に示す。

表1 (その1)

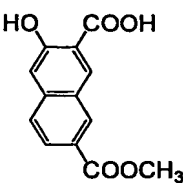
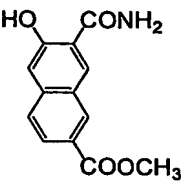
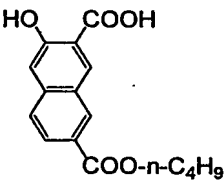
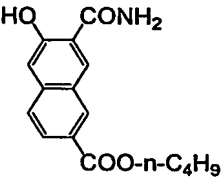
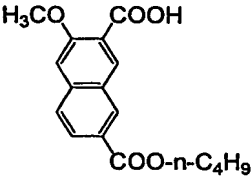
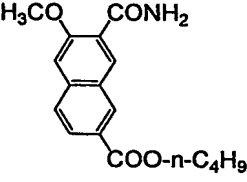
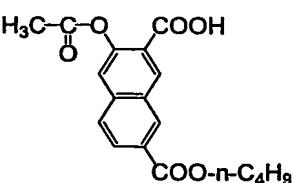
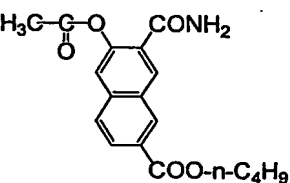
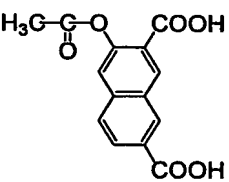
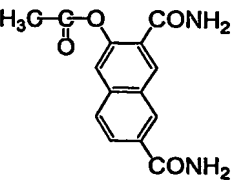
| 実施例 No. | カルボン酸 | アミノカルボニル 化合物構造 | 融点・分解点 | 質量分析 m/z (-) |
|------------|---|---|---------------|-----------------|
| 2 |  |  Mol. Wt.: 245.2 | (分解点) 202℃ | 244 |
| 3 |  |  Mol. Wt.: 287.3 | (融点) 200℃ | 286 |
| 4 |  |  Mol. Wt.: 301.3 | (融点) 167℃ | 300 |
| 5 |  |  Mol. Wt.: 329.3 | (融点) 150℃ | 328 |
| 6 |  |  Mol. Wt.: 272.3 | (分解点) 218℃ | 271 |

表1 (その2)

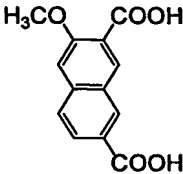
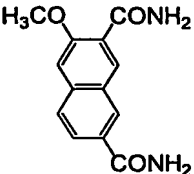
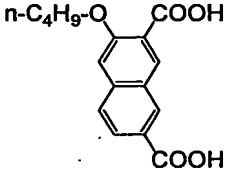
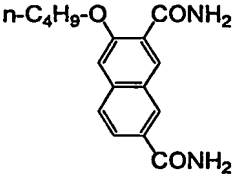
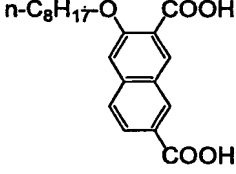
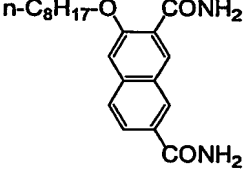
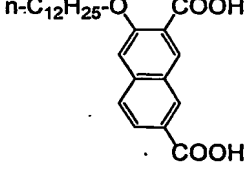
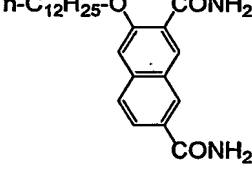
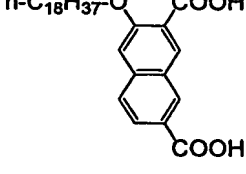
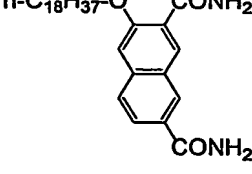
| 実施例 No. | カルボン酸 | アミノカルボニル 化合物構造 | 融点・分解点 | 質量分析 m/z (-) |
|------------|---|--|----------------|-----------------|
| 7 |  |  Mol. Wt.: 244.2 | (融点) 294°C | 243 |
| 8 |  |  Mol. Wt.: 286.3 | (分解点) 204°C | 285 |
| 9 |  |  Mol. Wt.: 342.4 | (分解点) 215°C | 341 |
| 10 |  |  Mol. Wt.: 398.5 | (融点) 221°C | 397 |
| 11 |  |  Mol. Wt.: 482.7 | (融点) 203°C | 482 |

表1 (その3)

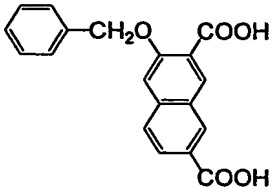
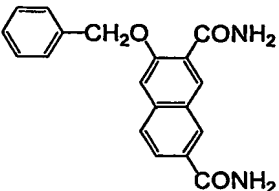
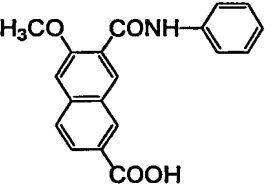
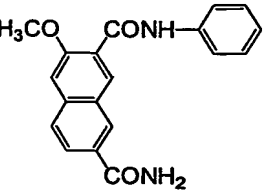
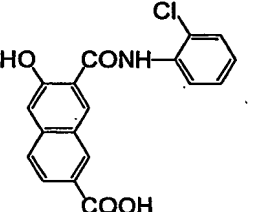
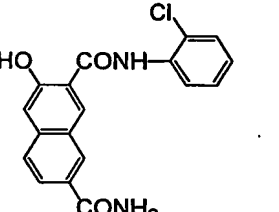
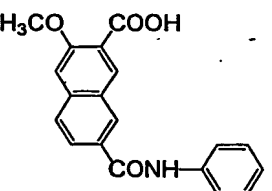
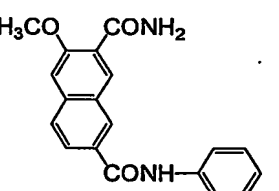
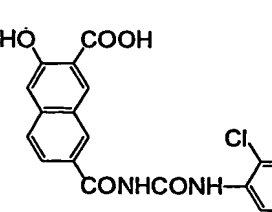
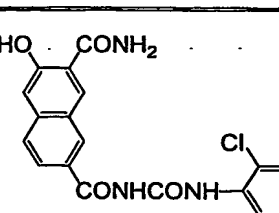
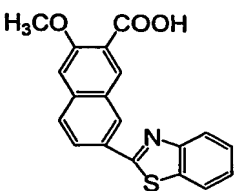
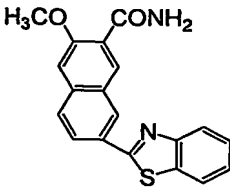
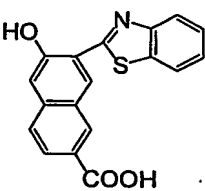
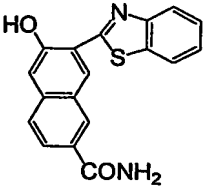
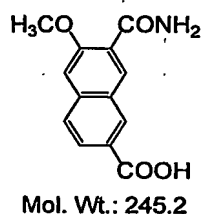
| 実施例 No. | カルボン酸 | アミノカルボニル 化合物構造 | 融点・分解点 | 質量分析 m/z (-) |
|------------|---|---|----------------|-----------------|
| 12 |  |  Mol. Wt.: 320.3 | (融点) 262°C | 319 |
| 13 |  |  Mol. Wt.: 320.3 | (分解点) 195°C | 319 |
| 14 |  |  Mol. Wt.: 340.8 | (融点) 260°C | 340 |
| 15 |  |  Mol. Wt.: 320.3 | (分解点) 201°C | 319 |
| 16 |  |  Mol. Wt.: 383.8 | (分解点) 275°C | 383 |

表 1 (その 4)

| 実施例 No. | カルボン酸 | アミノカルボニル 化合物構造 | 融点・分解点 | 質量分析 m/z (-) |
|------------|---|--|---------------|-----------------|
| 17 |  |  Mol. Wt.: 334.4 | (融点) 144°C | 333 |
| 18 |  |  Mol. Wt.: 320.4 | (融点) 320°C | 319 |

実施例 19

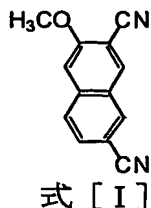


実施例 4 で得た 3-アミノカルボニル-2-メトキシ-6-n-ブトキシカルボニルナフタレン 18.0 g をメタノール 50 g および水 20 g に懸濁し、懸濁液に水酸化ナトリウム 2.5 g を添加し、60°C で 2 時間反応させた。反応液から不溶物を除去した後、10%塩酸にて反応液の pH を pH 2 に調整し、析出した結晶をろ過した。結晶を水で十分に洗浄した後、乾燥して、黄色粉末である目的化合物 12.9 g を得た〔融点：246°C、分解点：286°C、質量分析：m/z (-) 244〕。この化合物の赤外吸収スペクトル (KBr 法) を図 19 に示す。

以下、実施例 20～33 により本発明のシアノナフトール誘導体の合成を詳細に説明する。

実施例 20

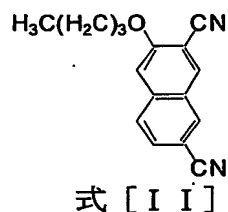
2-メトキシ-3,6-ジシアノナフタレンの合成



2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7. 4 g をテトラヒドロフラン 75 g に懸濁し、懸濁液に塩化チオニル 14. 3 g を添加した。この混合物を 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 150 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。この溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させた後、析出した結晶を濾過した。得られた 2-メトキシ-3, 6-ジアミノカルボニルナフタレン 6. 0 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 120 g に懸濁し、懸濁液にオキシ塩化リン 4. 1 g を添加した。この混合物を 140℃ で 1 時間反応させた後、80℃ まで冷却した。次いで混合物に水 150 g を加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して淡橙色粉末 3. 6 g を得た（分解点：255℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 20 に示す。

実施例 21

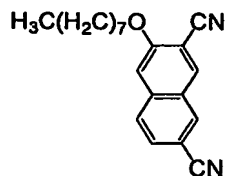
2-n-ブトキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成



実施例 20 の 2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7. 4 g を 2-n-ブトキシ-3, 6-ジカルボン酸 8. 6 g に代えることの他は、実施例 20 と同様の手順に従い、白色粉末 3. 1 g を得た（融点：181℃、分解点：265℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 21 に示す。

実施例 22

2-n-オクチルオキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成

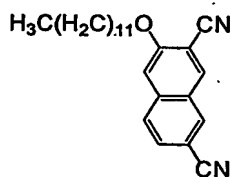


式 [I I I]

実施例 20 の 2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g を 2-n-オクチルオキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 10.3 g に代えること
 の他は、実施例 20 と同様の手順に従い、白色粉末 4.4 g を得た（融点：1
 60℃、分解点：280℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を
 図 22 に示す。

実施例 23

2-n-ドデシルオキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成

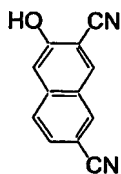


式 [I V]

実施例 20 の 2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g を 2-n-ドデシルオキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 12.0 g に代えること
 の他は、実施例 20 と同様の手順に従い、白色粉末 5.8 g を得た（融点：1
 57℃、分解点：297℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を
 図 23 に示す。

実施例 24

2-ヒドロキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成



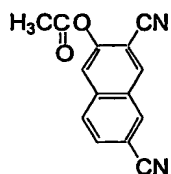
式 [V]

実施例 20 で得た 2-メトキシ-3, 6-ジシアノナフタレン 3.1 g をベン
 ゼン 100 g に懸濁し、懸濁液に塩化アルミニウム 10 g を添加した。混合物を
 75℃で2時間反応させた後、50℃まで冷却した。次いで混合物に水 50 g を
 加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥し
 て白色粉末 2.5 g を得た（分解点：290℃）。この化合物の赤外吸収スペク

トル (K B r 法) を図 2 4 に示す。

実施例 2 5

2-アセトキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成

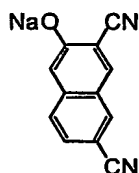


式 [V I]

実施例 2 4 で得た 2-ヒドロキシ-3, 6-ジシアノナフタレン 1. 0 g を無水酢酸 6 g と氷酢酸 4 g の混合液に懸濁し、懸濁液に少量の N, N-ジメチルアミノピリジンを添加した。混合物を 7 0 °C で 2 時間反応させた後、水 2 0 g 中にブローし、析出した結晶を濾過した。結晶を水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して淡橙色粉末 1. 0 g を得た (融点: 1 8 5 °C、分解点: 2 3 7 °C)。この化合物の赤外吸収スペクトル (K B r 法) を図 2 5 に示す。

実施例 2 6

2-ヒドロキシ-3, 6-ジシアノナフタレンナトリウム塩の合成

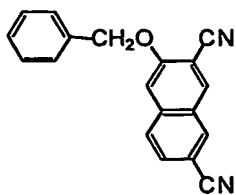


式 [V I I]

実施例 2 4 で得た 2-ヒドロキシ-3, 6-ジシアノナフタレン 1. 0 g をメタノール 1 0 g に懸濁し、懸濁液にメタノール中 2 8 重量% ナトリウムメトキシド溶液 1. 0 g を滴下した。滴下終了後、懸濁液はほぼ透明な溶液となった。溶液からわずかな不溶分を濾過して取り除き、濾液を濃縮乾固して黄色粉末 1. 1 g を得た (分解点 5 0 0 °C 以上)。この化合物の赤外吸収スペクトル (K B r 法) を図 2 6 に示す。

実施例 2 7

2-ベンジルオキシ-3, 6-ジシアノナフタレンの合成

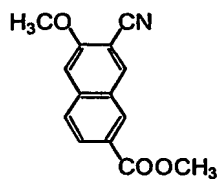


式 [V I I I]

2-ベンジルオキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 4.8 g をテトラヒドロフラン 50 g に懸濁し、懸濁液に塩化チオニル 7.2 g を添加した。混合物を 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。この溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させて析出した結晶を濾過した。このようにして得た 2-ベンジルオキシ-3, 6-ジアミノカルボニルナフタレン 3.6 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、懸濁液にオキシ塩化リン 1.8 g を添加した。混合物を 140℃ で 3 時間反応させた後、80℃ まで冷却した。次いで混合物に水 60 g を加えて十分に攪拌した後、静置し分液して有機層を分離した。有機層にヘキサン 100 g を加えて結晶を析出させ、濾過した。結晶をメタノールで洗浄した後、乾燥して淡黄色粉末 1.7 g を得た（分解点：278℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 27 に示す。

実施例 28

2-メトキシ-3-シアノ-6-メトキシカルボニルナフタレンの合成



式 [I X]

2-ヒドロキシ-6-メトキシカルボニルナフタレン-3-カルボン酸 24.6 g をテトラヒドロフラン 300 g に懸濁して、懸濁液に塩化チオニル 35.7 g を添加した。混合物を 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルと共に溶媒を留去した。残渣にテトラヒドロフラン 300 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させて析出した結晶を濾過した。

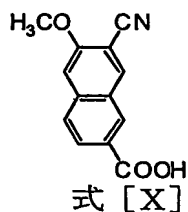
このようにして得た 2-ヒドロキシ-3-アミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 14.7 g を N, N-ジメチルホルムアミド 150 g に溶解

した。溶液に、50%水酸化カリウム水溶液 8.0 g とヨウ化メチル 11.1 g を添加した。混合物を室温で1日反応させた後、水 300 g 中にブローして析出した結晶を濾過、乾燥した。

得られた2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン7.8 g を1,2-ジクロロベンゼン80 g に懸濁して、懸濁液にオキシ塩化リン2.8 g を加えた。混合物を140℃で2時間反応させた後、80℃まで冷却した。次いで混合物に水80 g を加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末 5.8 g を得た（融点：202℃、分解点：229℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr法）を図28に示す。

実施例29

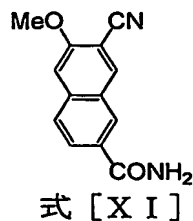
2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸の合成



実施例28で得た2-メトキシ-3-シアノ-6-メトキシカルボニルナフタレン5.0 g をメタノール50 g に懸濁し、懸濁液に10%水酸化ナトリウム水溶液25 g を加え、65℃で2時間反応させた。その後、混合物に塩酸水を添加することによって、中和および酸析を行って、析出した結晶を濾過した。水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末4.2 g を得た（分解点：301℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr法）を図29に示す。

実施例30

2-メトキシ-3-シアノ-6-アミノカルボニルナフタレンの合成

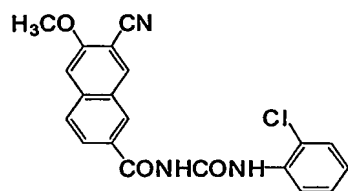


実施例29で得た、2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸5 g をテトラヒドロフラン50 g に懸濁させ、懸濁液に塩化チオニル5.2 g を添

加した。混合物を 45℃で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃に加温した。溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させた。その後、析出した結晶を濾過し、水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末 3.7 g を得た (分解点: 300℃)。この化合物の赤外吸収スペクトル (KBr 法) を図 30 に示す。

実施例 3 1

2-メトキシ-3-シアノ-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレンの合成

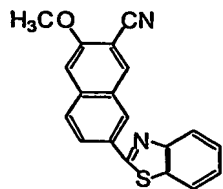


式 [X I I]

2-メトキシ-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレン-3-カルボン酸 4.0 g をテトラヒドロフラン 80 g に懸濁し、懸濁液に塩化チオニル 2.4 g を添加した。混合物を 45℃で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 80 g を加えて溶解して 45℃に加温した。溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させて、析出した結晶を濾過した。このようにして得た 2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレン 2.4 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、懸濁液にオキシ塩化リン 1.1 g を添加した。混合物を 140℃で 3 時間反応させた後、80℃まで冷却した。次いで混合物に水 60 g を加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色結晶 1.4 g を得た (分解点: 271℃)。この化合物の赤外吸収スペクトル (KBr 法) を図 31 に示す。

実施例 3 2-1

2-メトキシ-3-シアノ-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル)ナフタレンの合成 (1)



式 [X I I I]

2-メトキシ-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル) ナフタレン-3-カルボン酸 3.4 g をテトラヒドロフラン 100 g に懸濁させ、懸濁液に塩化チオニル 2.4 g を添加した。混合物を 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 80 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。溶液にアンモニアガスを添加し、1 時間反応させて、析出した結晶を濾過した。このようにして得た 2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル) ナフタレン 2.4 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、懸濁液にオキシ塩化リン 1.1 g を添加した。混合物を 140℃ で 3 時間反応させた後、80℃ まで冷却した。次いで混合物に水 60 g を加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して黄色粉末 2.0 g を得た（融点：220℃、分解点：340℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 32 に示す。

実施例 32-2.

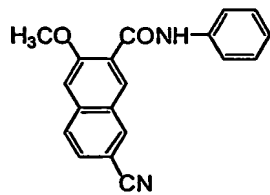
2-メトキシ-3-シアノ-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル) ナフタレンの合成 (2)

実施例 32-1 で得た化合物は、次の方法によっても合成できる。

実施例 29 で得た、2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸 1.0 g および 2-アミノベンゼンチオール 1.0 g をスルホラン 25 g に懸濁し、懸濁液に三塩化リン 0.8 g を添加した。混合物を 140℃ で 2 時間反応させた後、室温まで冷却した。混合物にメタノール 50 g を加えた後、濾過した。得られた結晶を温水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して黄色粉末 1.1 g を得た。

実施例 33

2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-シアノナフタレンの合成

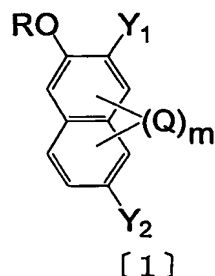


式 [X I V]

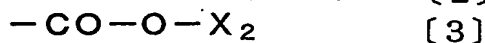
2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニルナフタレン-6-カルボン酸 4.6 g をテトラヒドロフラン 45 g に懸濁させ、懸濁液に塩化チオニル 3.6 g を添加した。混合物を 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。溶液にアンモニアガスを吹き込み、1 時間反応させた後、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた 2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-アミノカルボニルナフタレン 3.0 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 40 g に懸濁し、懸濁液にオキシ塩化リン 1.0 g を添加した。混合物を 140℃ で 1 時間反応させた後、80℃ まで冷却した。混合物に水 50 g を加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、水およびメタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末 1.8 g を得た（融点：201℃、分解点：319℃）。この化合物の赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 33 に示す。

請 求 の 範 囲

1. 式〔1〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体：



〔式中、Y₁およびY₂は独立に、アミノカルボニル基、式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕およびカルボキシル基；



5 からなる群から選択される基であり、Y₁およびY₂の少なくとも一方はアミノカルボニル基である；

nは1または2の整数である；

10 X₁は、炭素原子数1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい脂肪族基、置換基を有していてもよい芳香族基、および置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基からなる群から選択される基である；

X₂は、炭素原子数1～6の分岐を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい脂肪族基である；

15 Aは、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基である；

Zは、-O-、-S-、および-NH-からなる群から選択される基である；

Qは、分岐を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、分岐を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、およびニトロソ基からなる群から選択される基である；

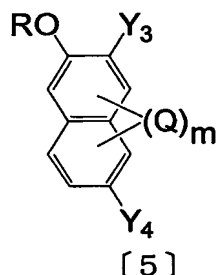
20 mは、0～3の整数である；

Rは、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよ

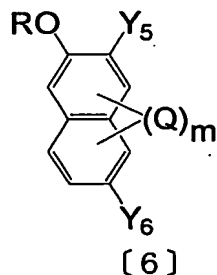
く置換基を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が2～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である]。

- 5 2. Rが、炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である、請求項1記載のアミノカルボニルナフトール誘導体。

- 10 3. 式〔5〕で表されるカルボキシル基を有するナフトール誘導体のカルボキシル基を酸ハロゲン化物に変換する工程、および得られたナフトール誘導体の酸ハロゲン化物とアンモニアとを反応させる工程を含む、式〔6〕で表されるアミノカルボニルナフトール誘導体の製造方法：

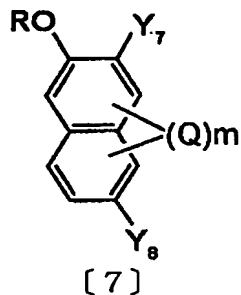


- 15 [式中Y₃およびY₄は独立に、カルボキシル基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕からなる群から選択される基であり、Y₃およびY₄の少なくとも一方はカルボキシル基である；R、Qおよびmは請求項1記載の式〔1〕と同意である]；



- 20 [式中Y₅およびY₆は独立に、アミノカルボニル基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕、および式〔4〕からなる群から選択される基であり、Y₅およびY₆の少なくとも一方はアミノカルボニル基である；R、Qおよびmは上記と同意である]。

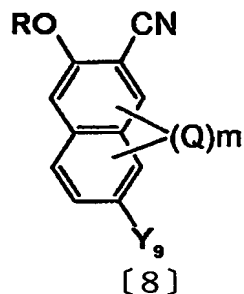
4. 式〔7〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類：



〔式中、Y₇ および Y₈ は独立に、シアノ基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕、カルボキシシル基およびアミノカルボニル基からなる群から選択される基であり、Y₇ および Y₈ の少なくとも一方はシアノ基である；

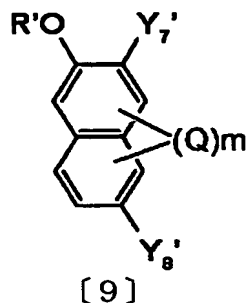
5 Q、R および m は請求項1記載の式〔1〕と同意である〕。

5. 式〔8〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類：



〔式中、Y₉ はシアノ基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕、式〔4〕、カルボキシシル基およびアミノカルボニル基からなる群から選択される基である；R、Q および m は請求項1記載の式〔1〕と同意である〕。

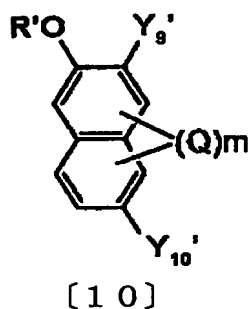
6. 式〔9〕で表されるカルボキシシル基を有するナフトール誘導体のカルボキシシル基をアミノカルボニル基に変換する工程、および得られたアミノカルボニル基を有するナフトール誘導体を脱水剤と反応させる工程を含む、式〔10〕で表されるシアノナフトール誘導体の製造方法：



[式中、 Y_7' および Y_8' は独立に、カルボキシル基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕および式〔4〕からなる群から選択される基であり、 Y_7' および Y_8' の少なくとも一方はカルボキシル基である；

R' は炭素原子数が1～20の分岐を有していてもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である；

Q および m は請求項1記載の式〔1〕と同意である]。



[式中、 Y_9' および Y_{10}' は独立に、シアノ基、請求項1記載の式〔2〕、式〔3〕および式〔4〕からなる群から選択される基であり、 Y_9' および Y_{10}' の少なくとも一方はシアノ基である；

R' 、 Q および m は上記と同意である]。

7. 脱水剤がオキシ塩化リンである、請求項6記載のシアノナフトール誘導体の製造方法。

1/33

図 1

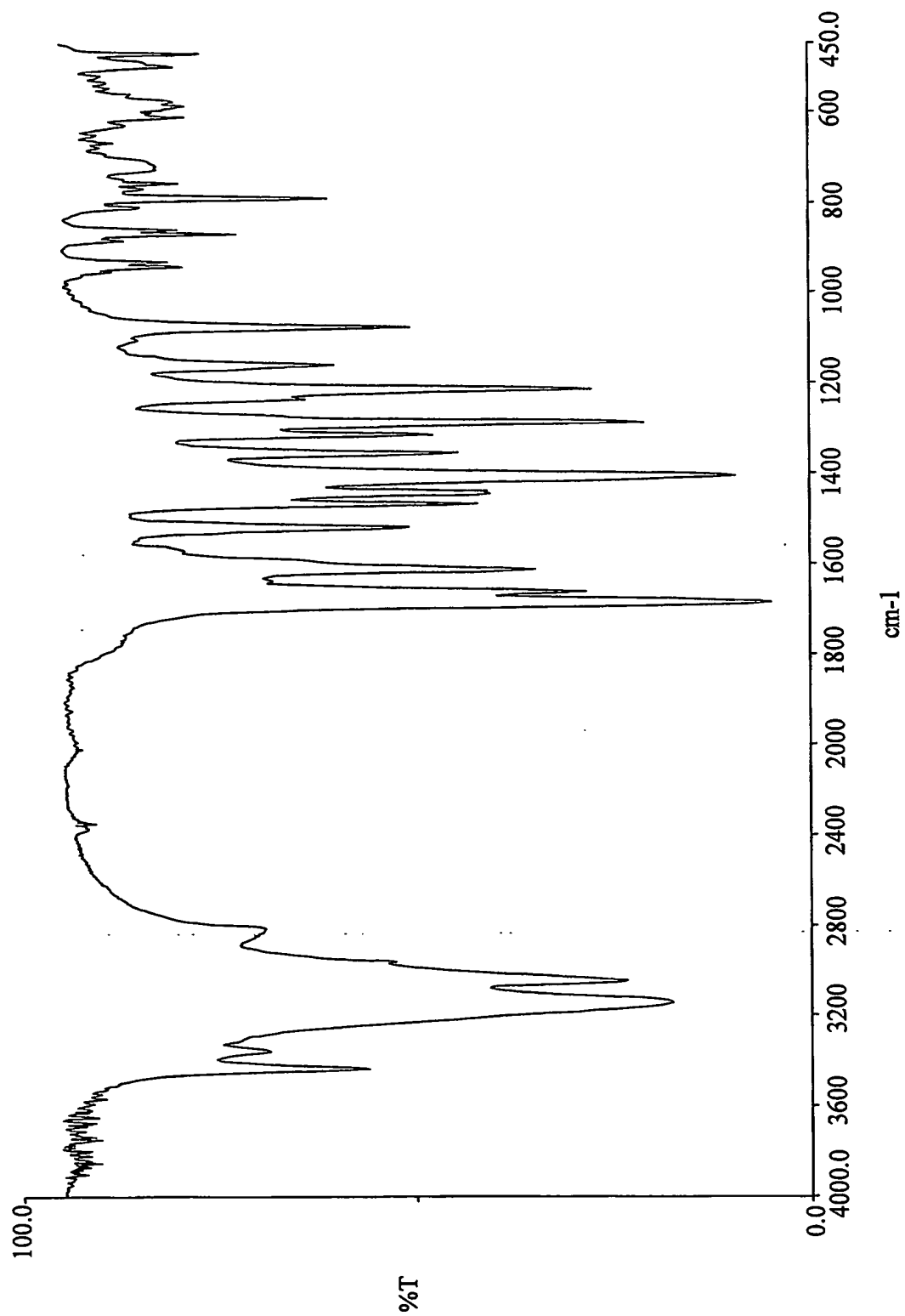
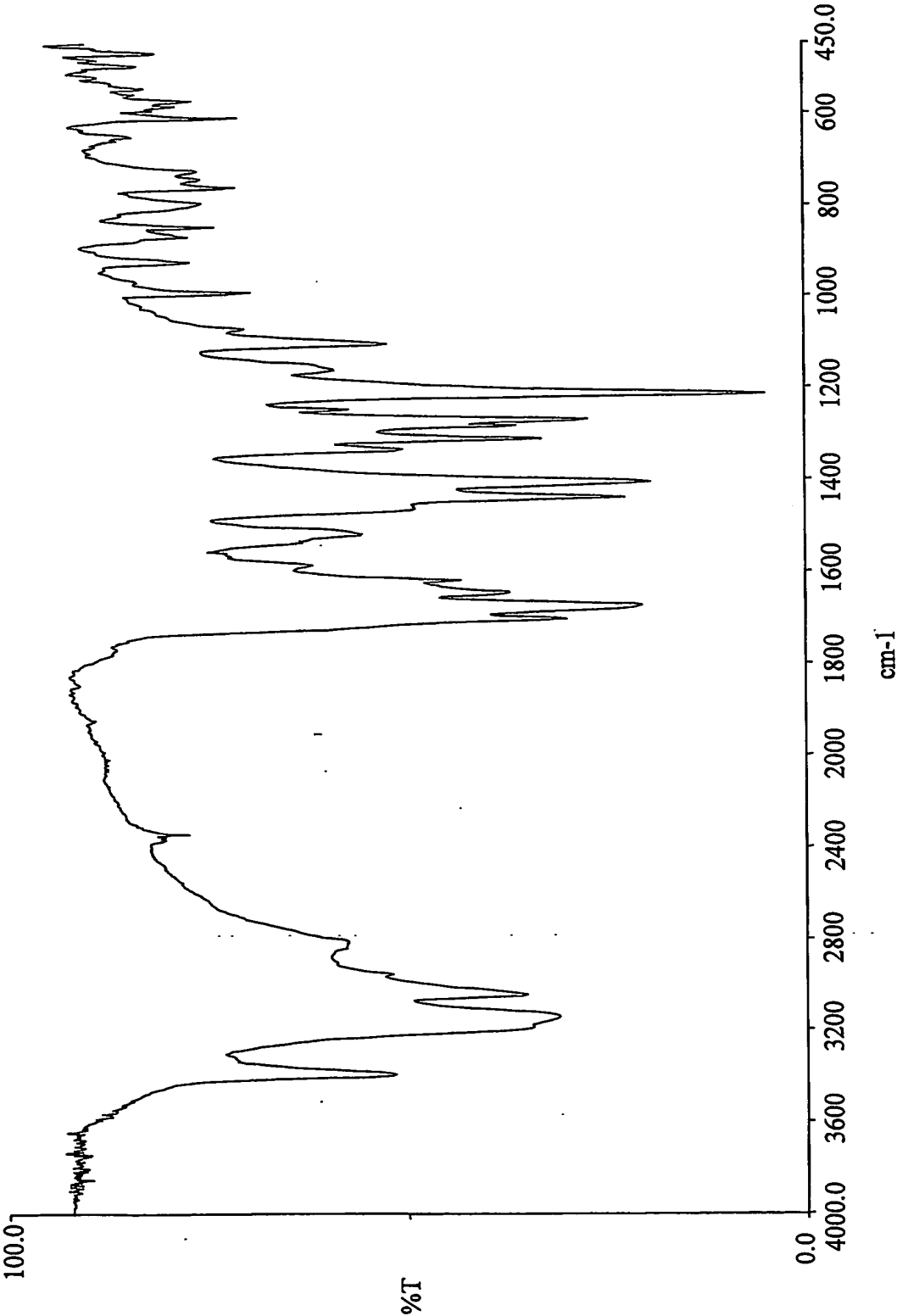


図 2



3/33

3

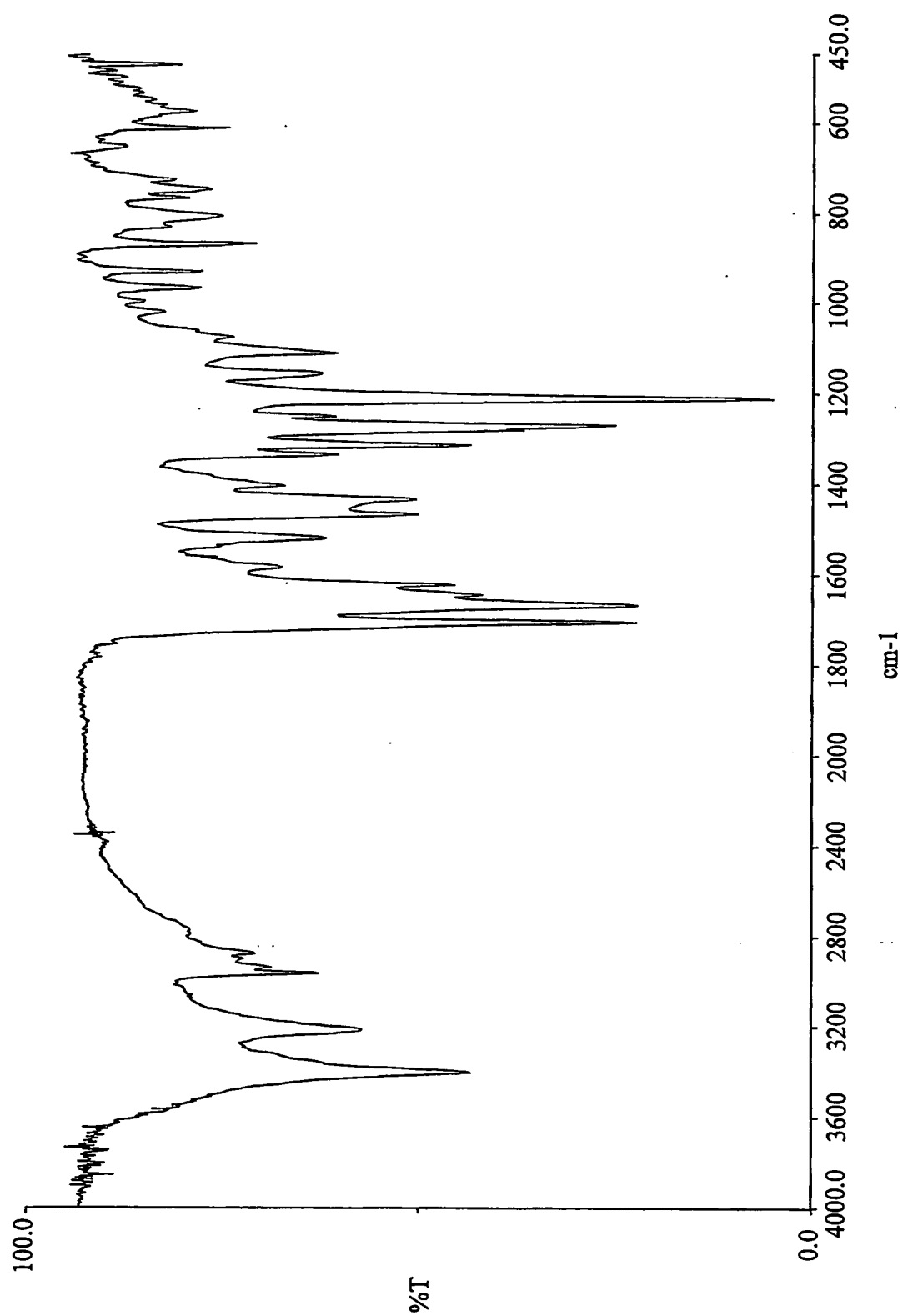
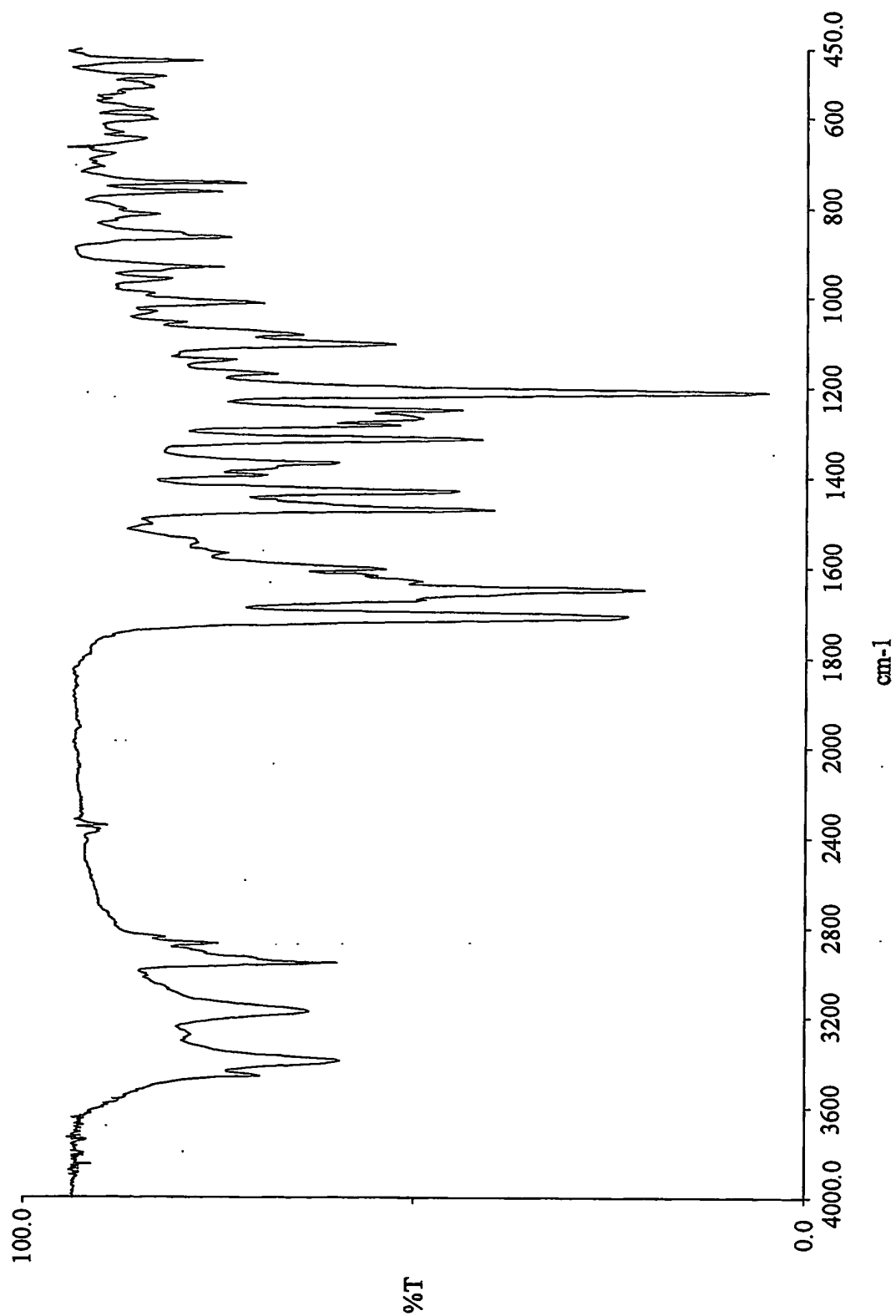
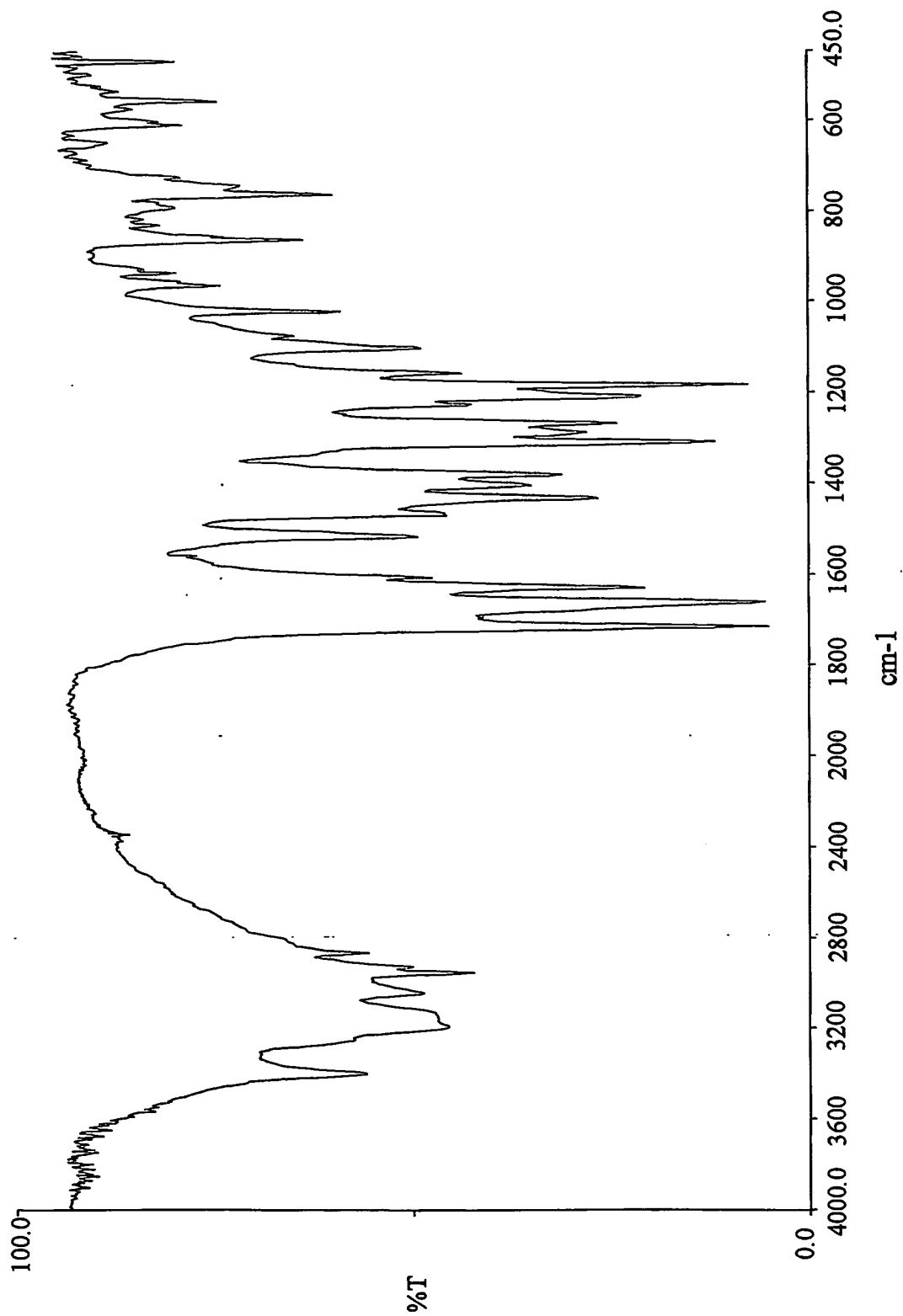


図 4



5/33

図 5



6/33

図 6

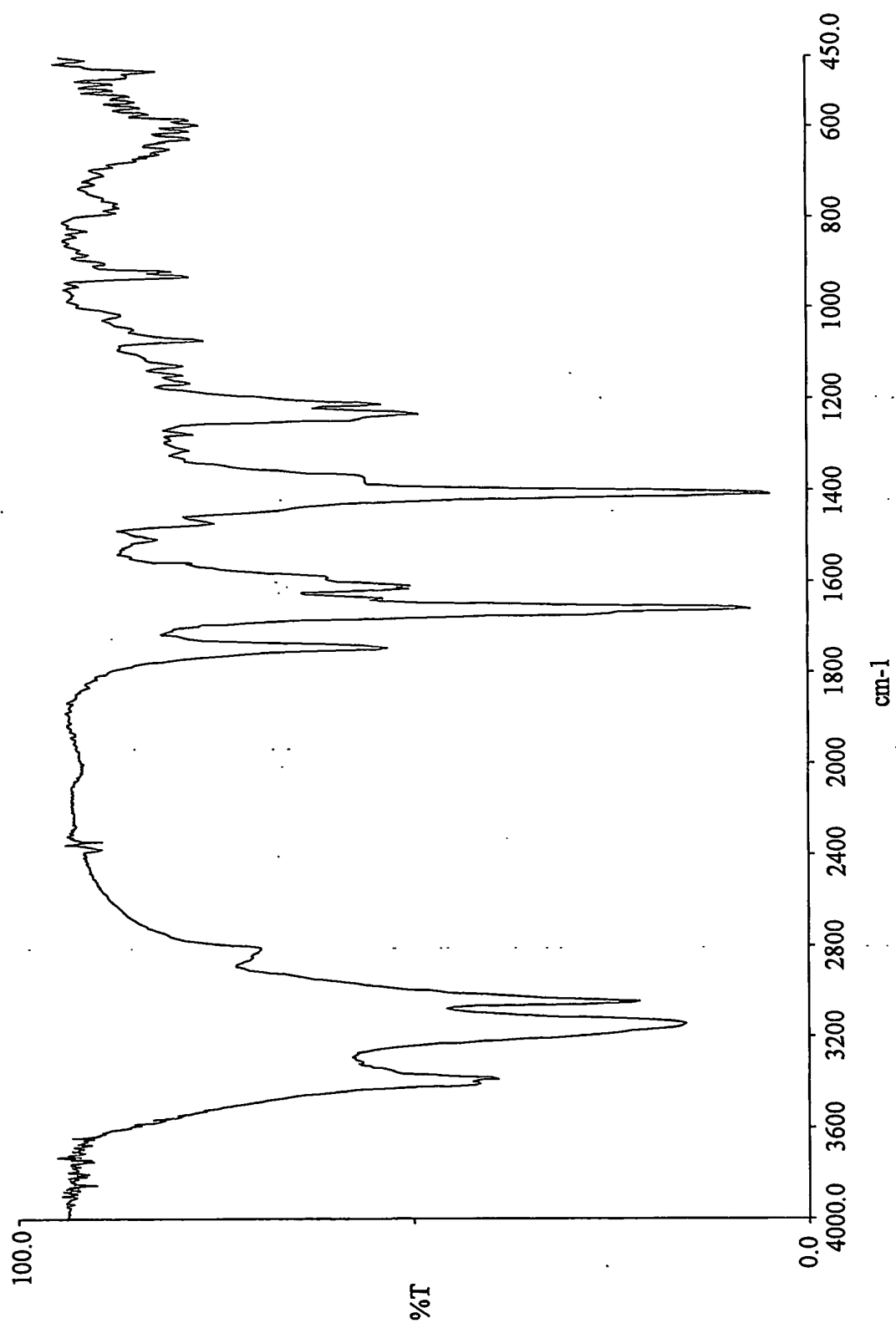
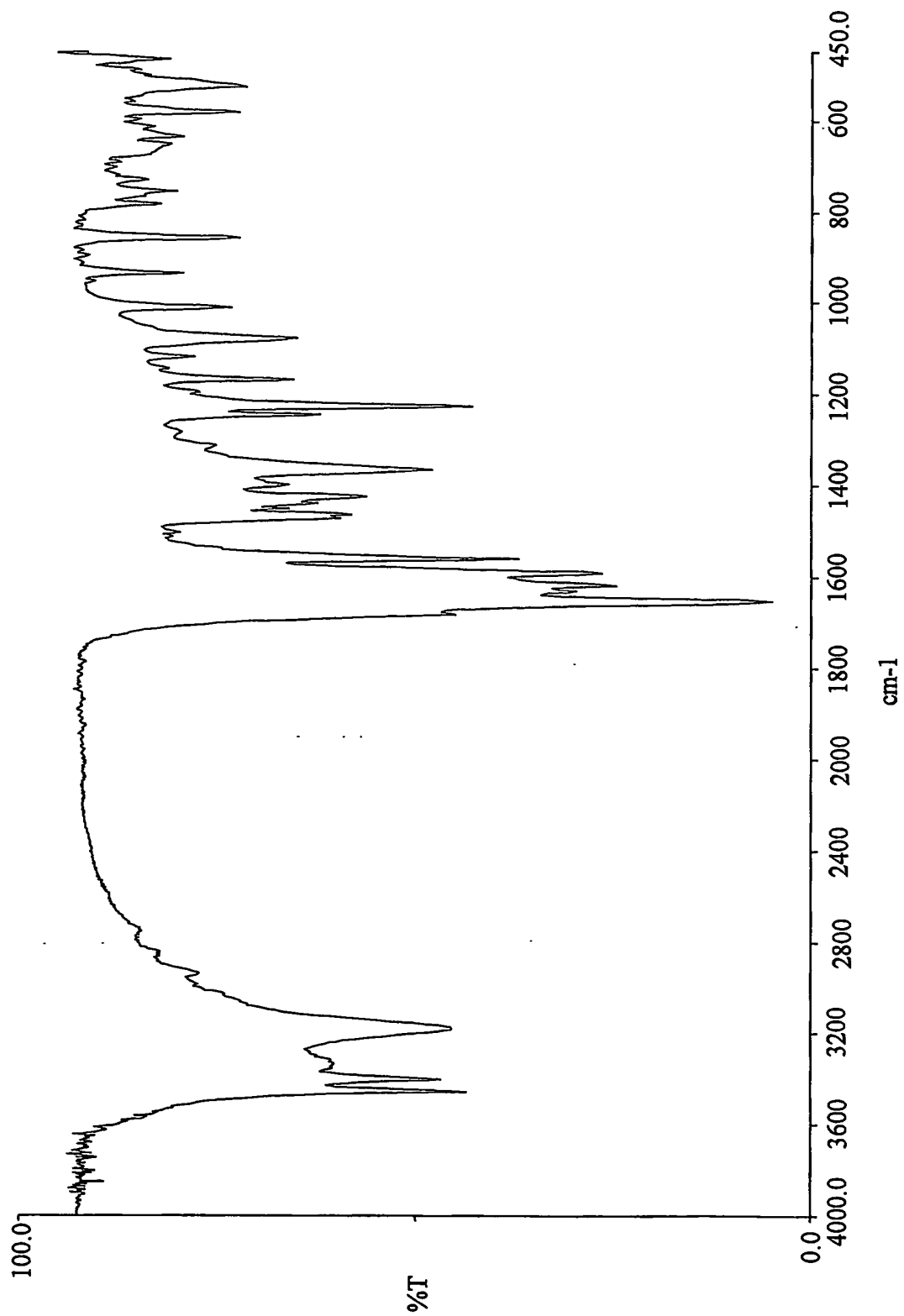
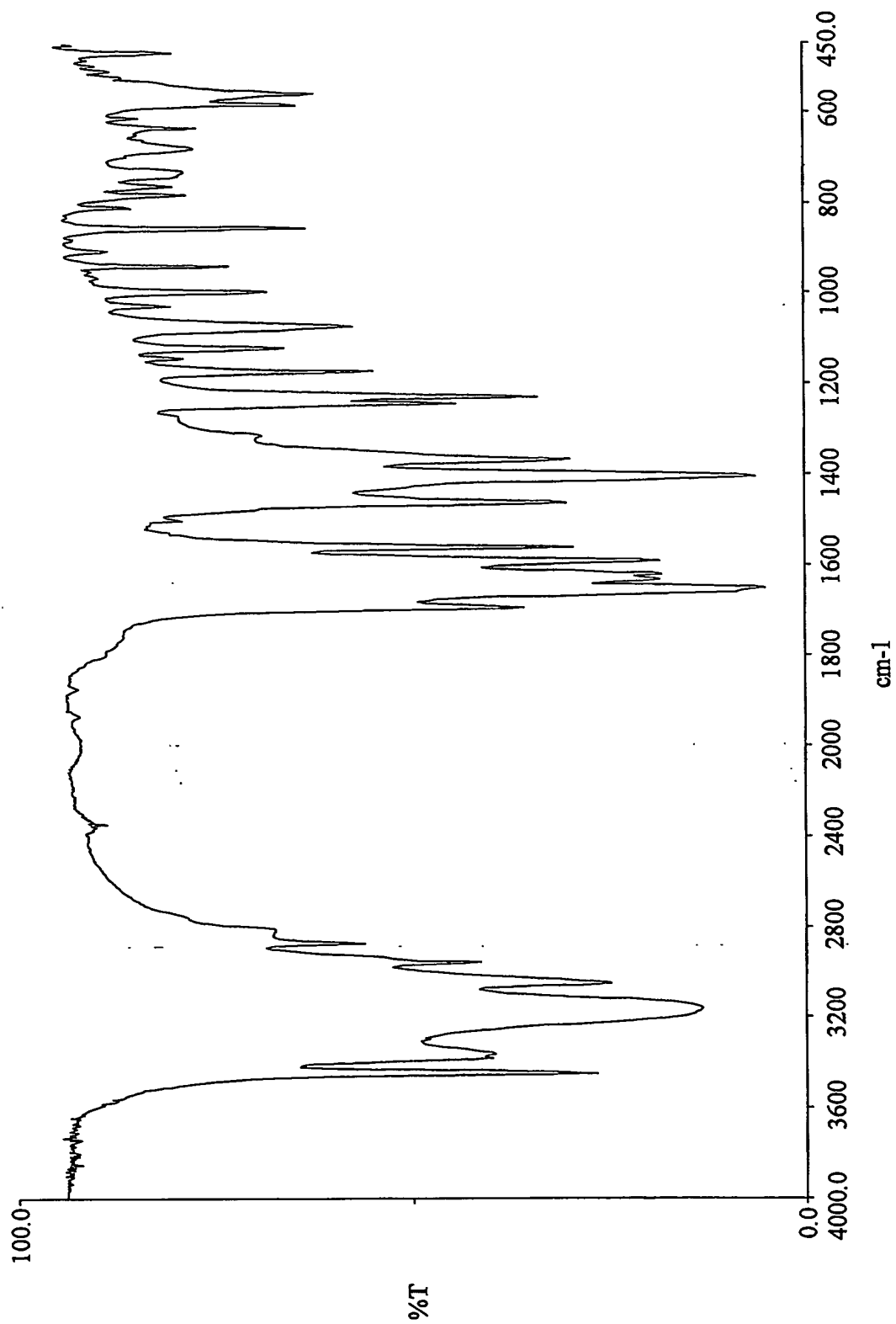


図 7



8/33

図 8



9/33

図 9

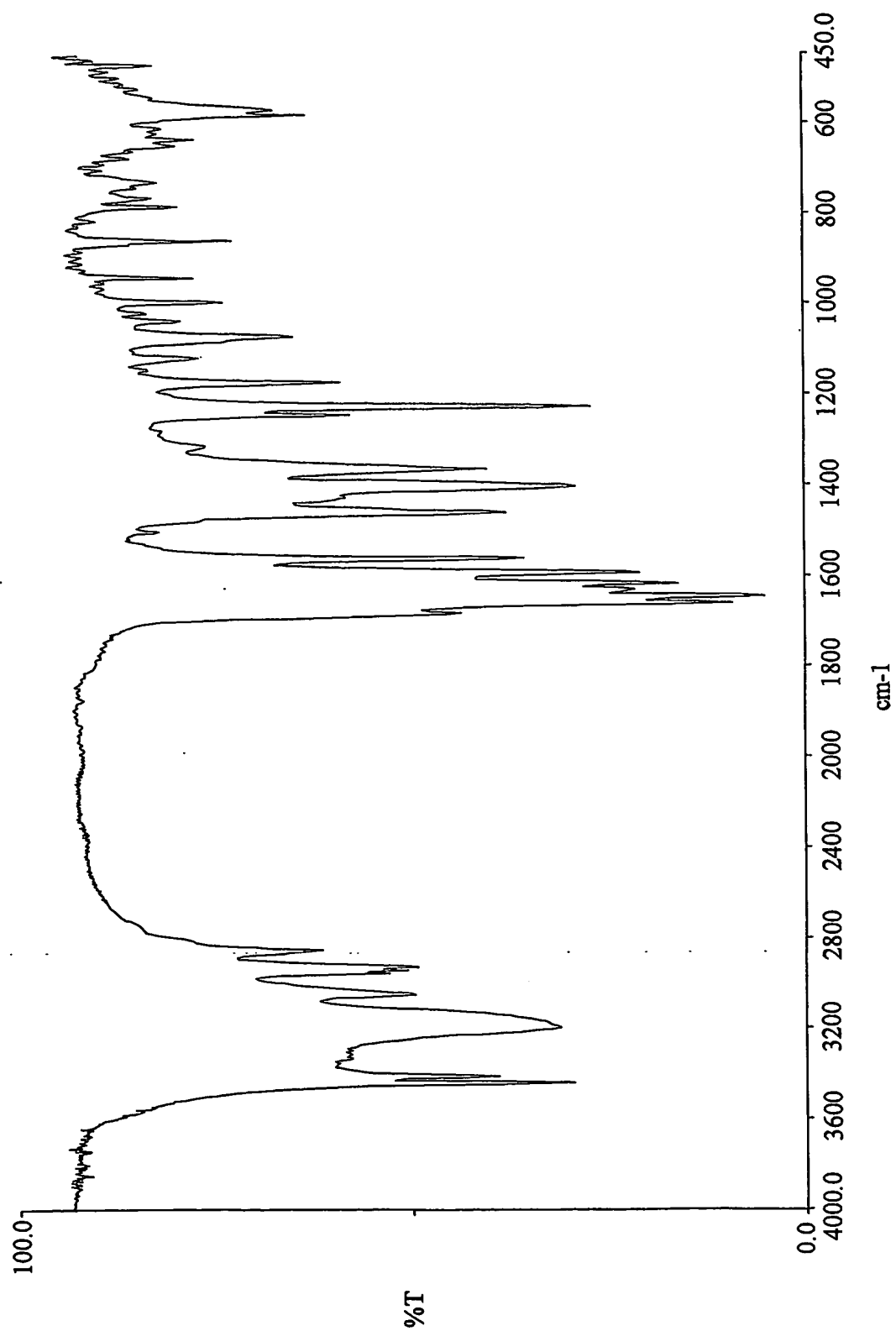
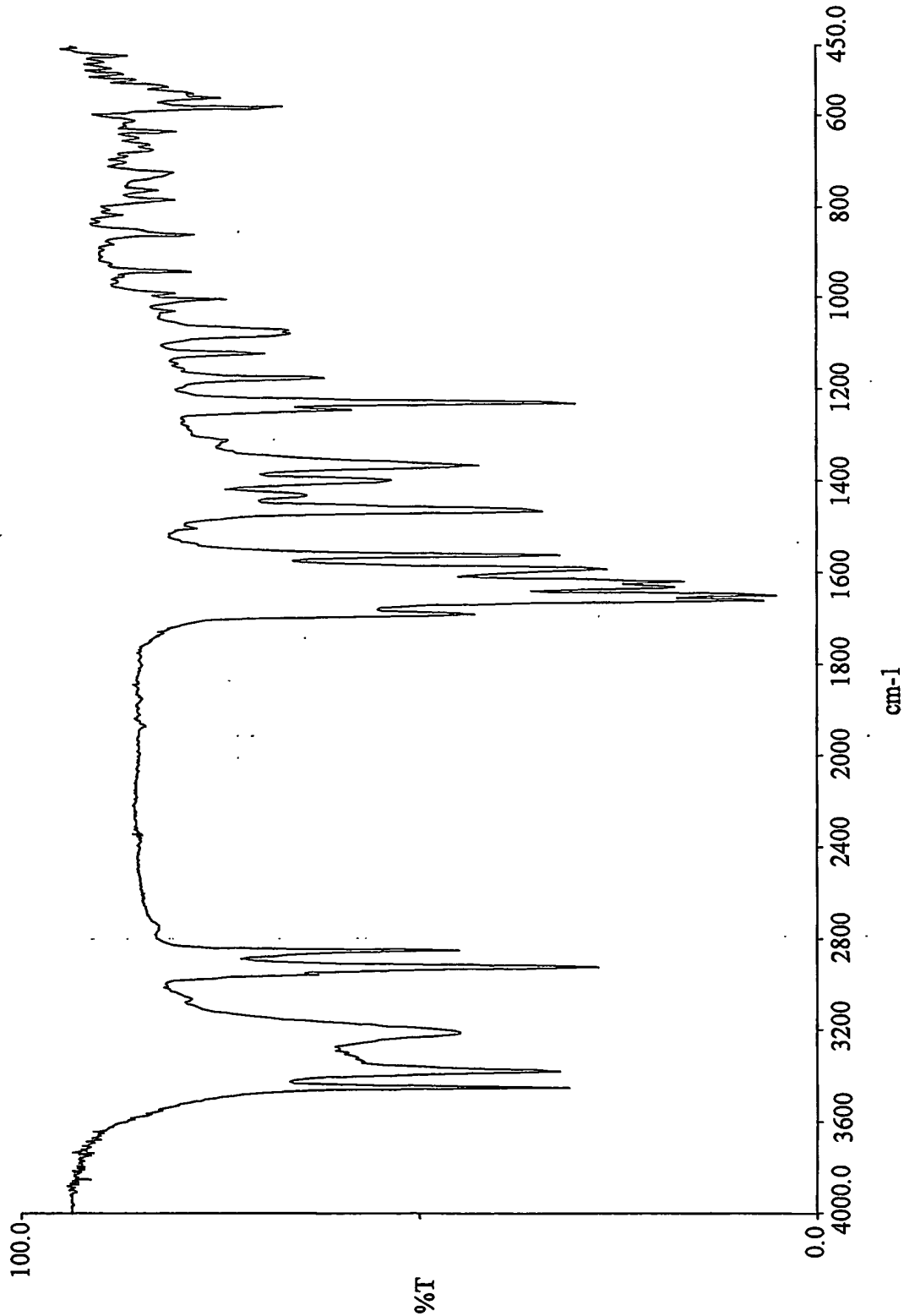
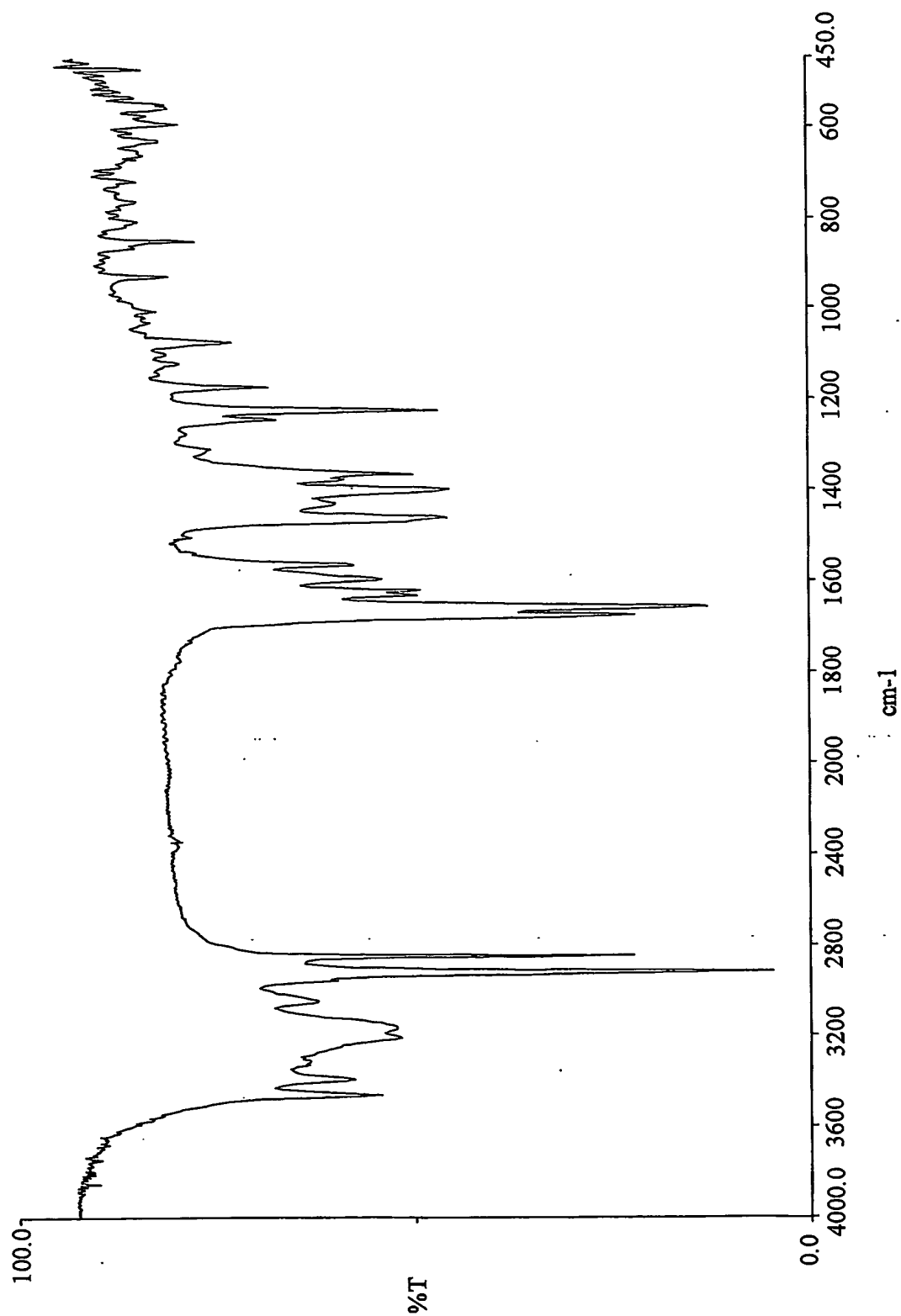


図 10



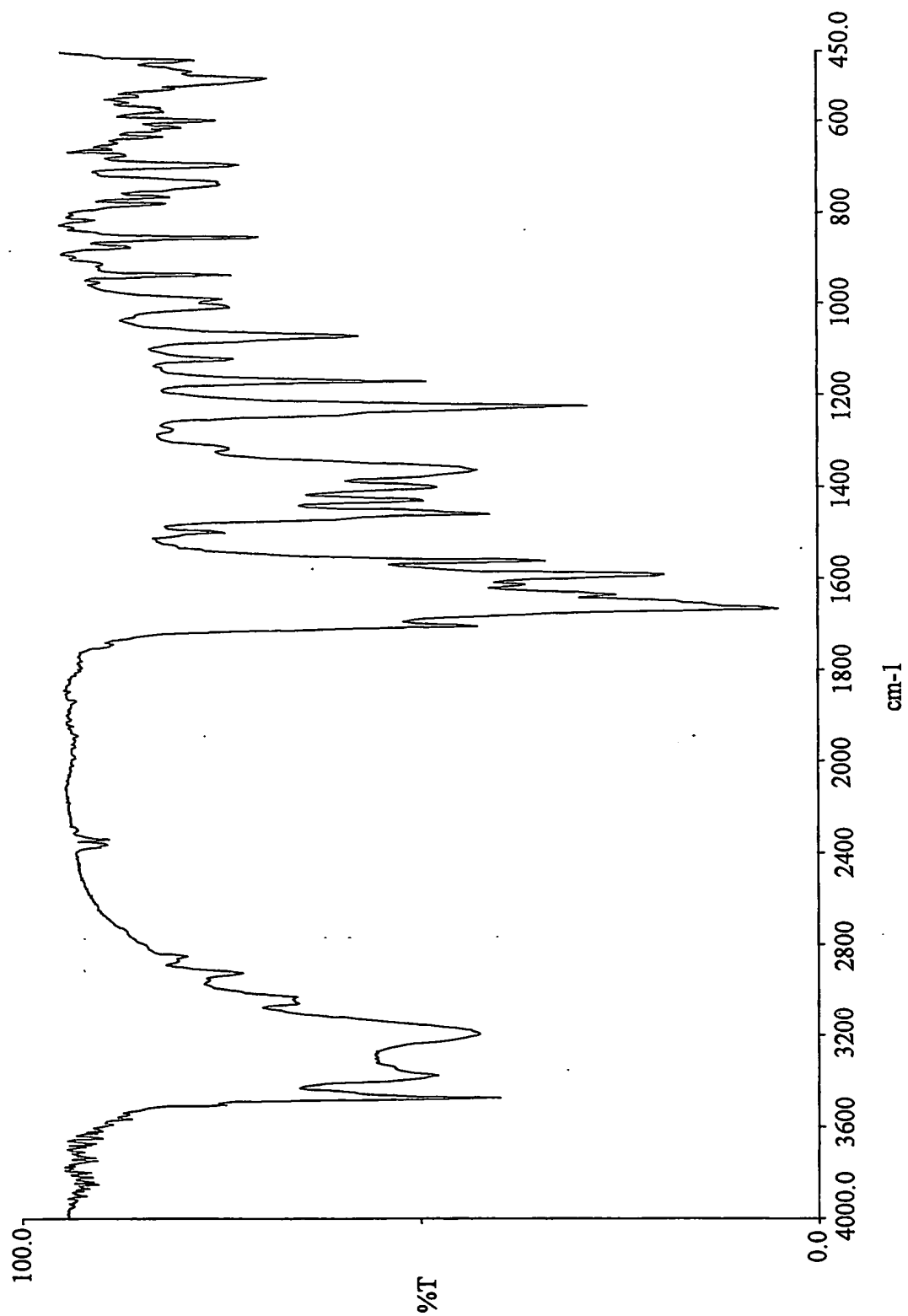
11/33

図 1 1



12/33

図 1 2



13/33

図 13

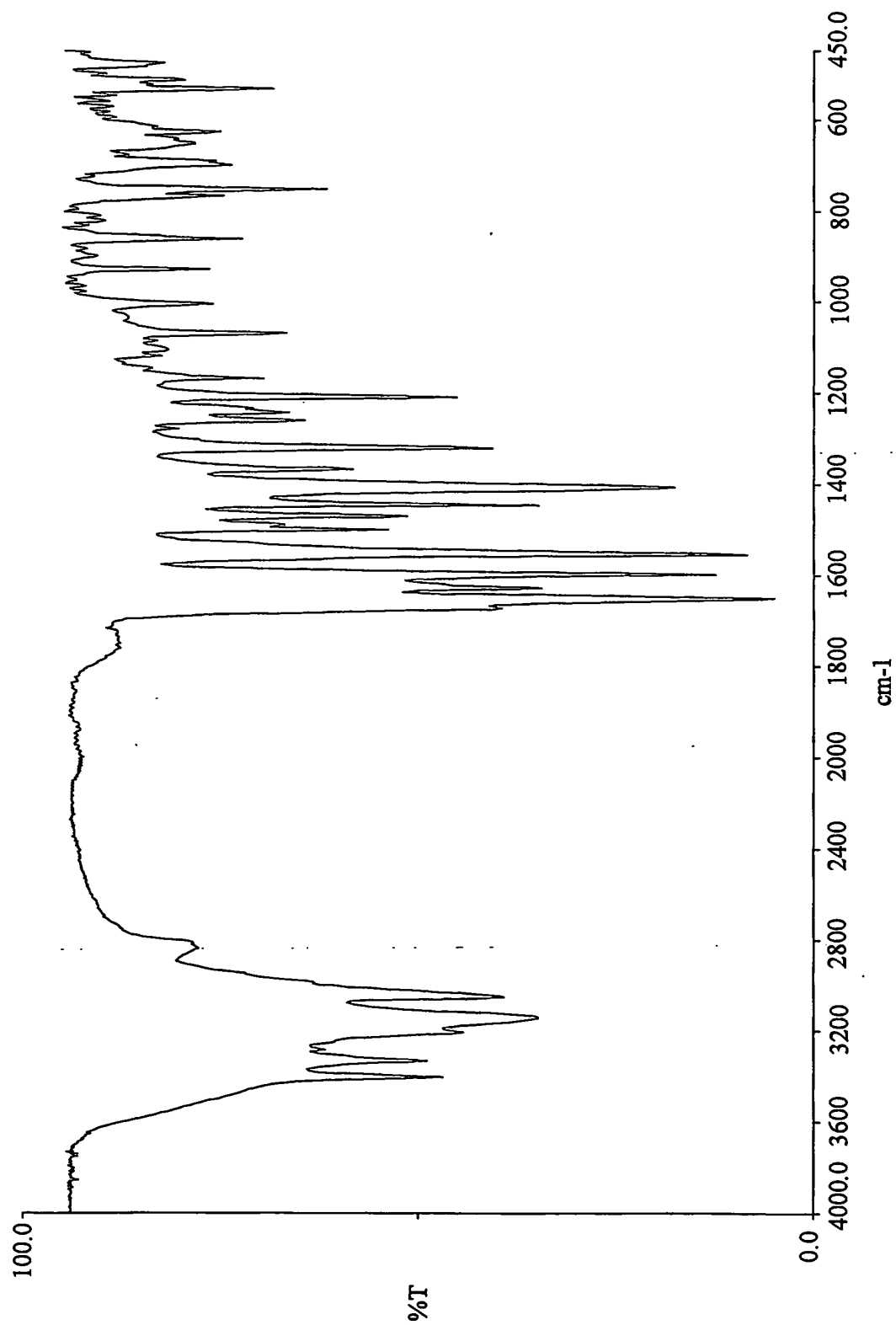
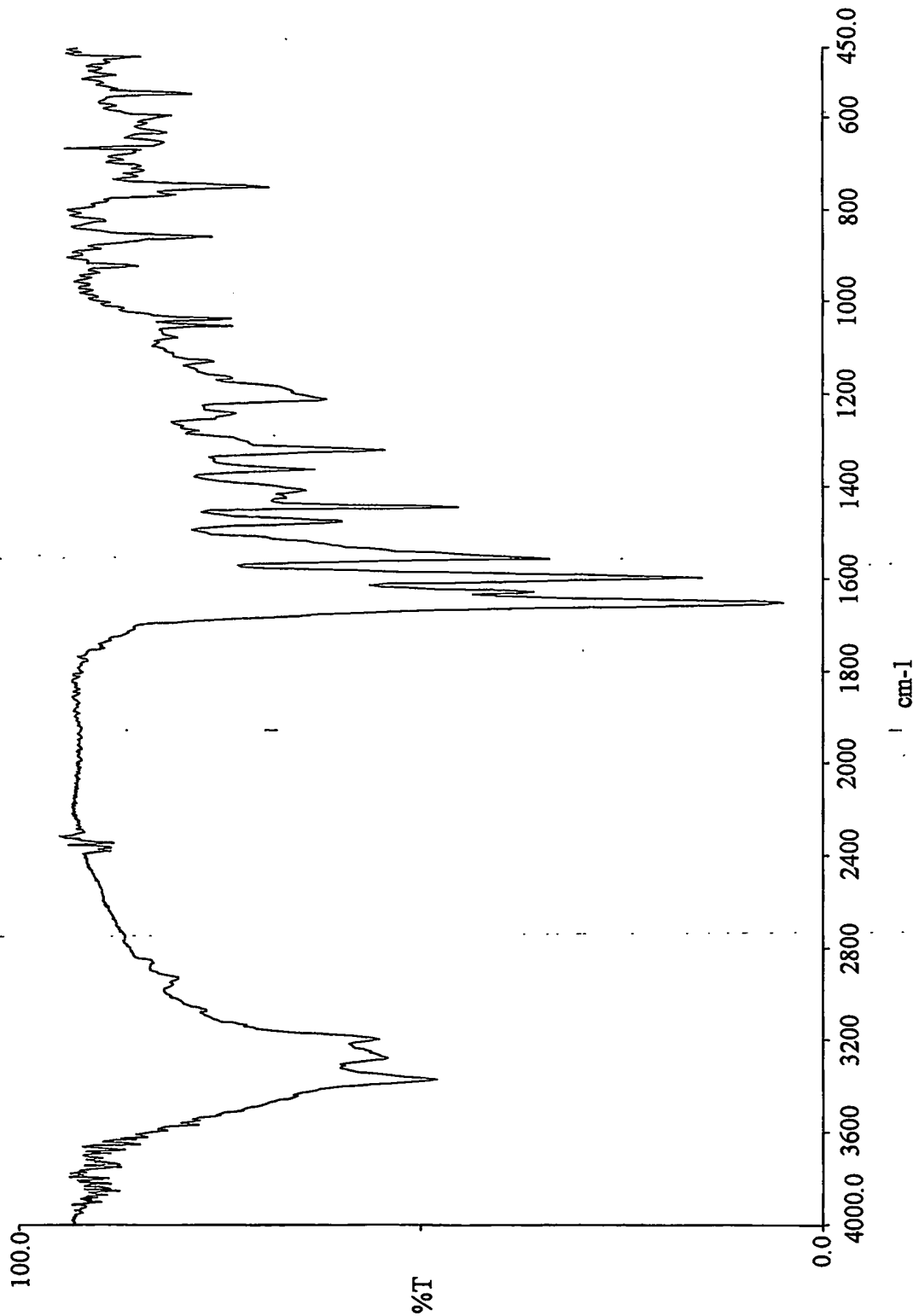


図 14



15/33

図 15

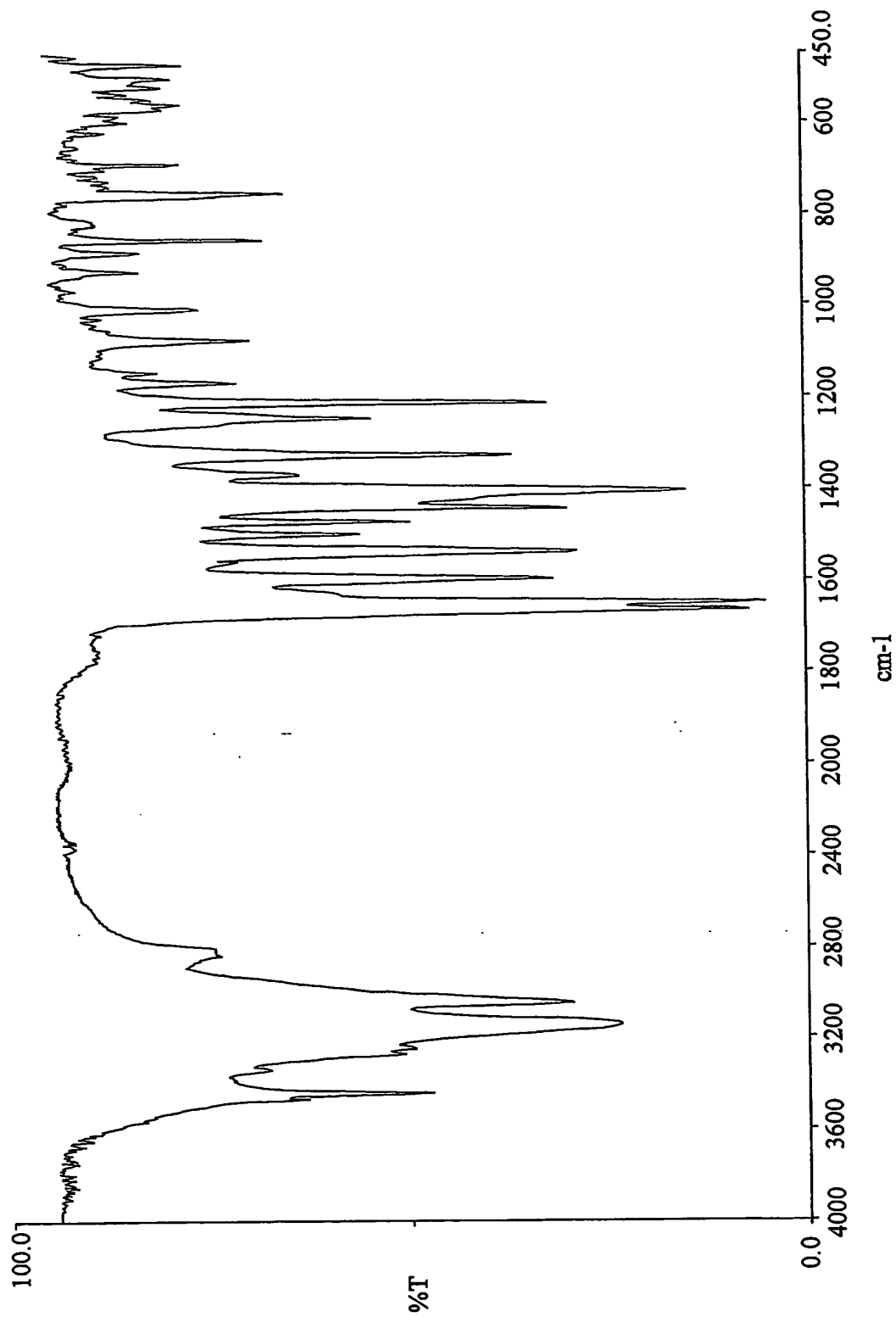
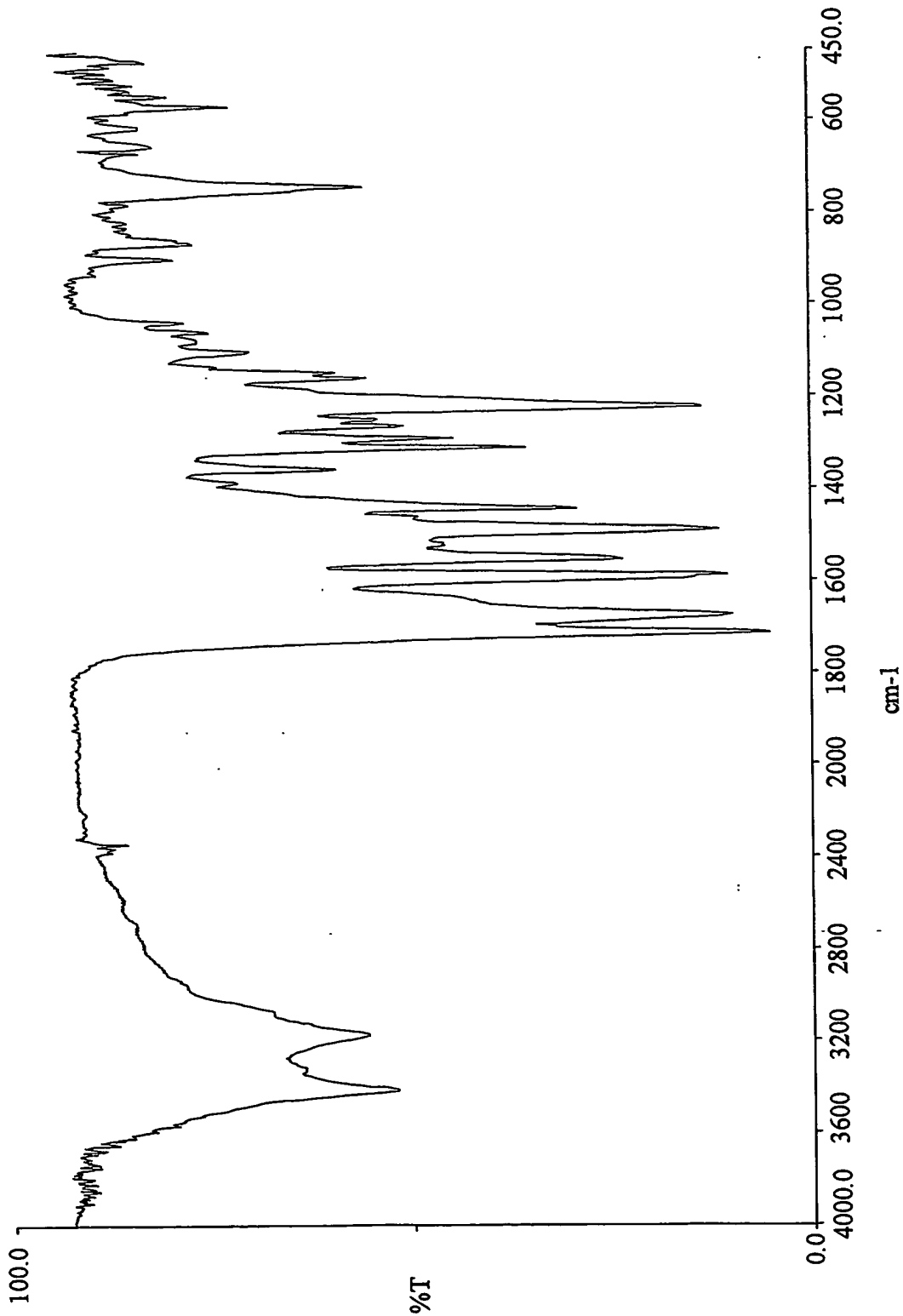


図 1 6



17/33

図 17

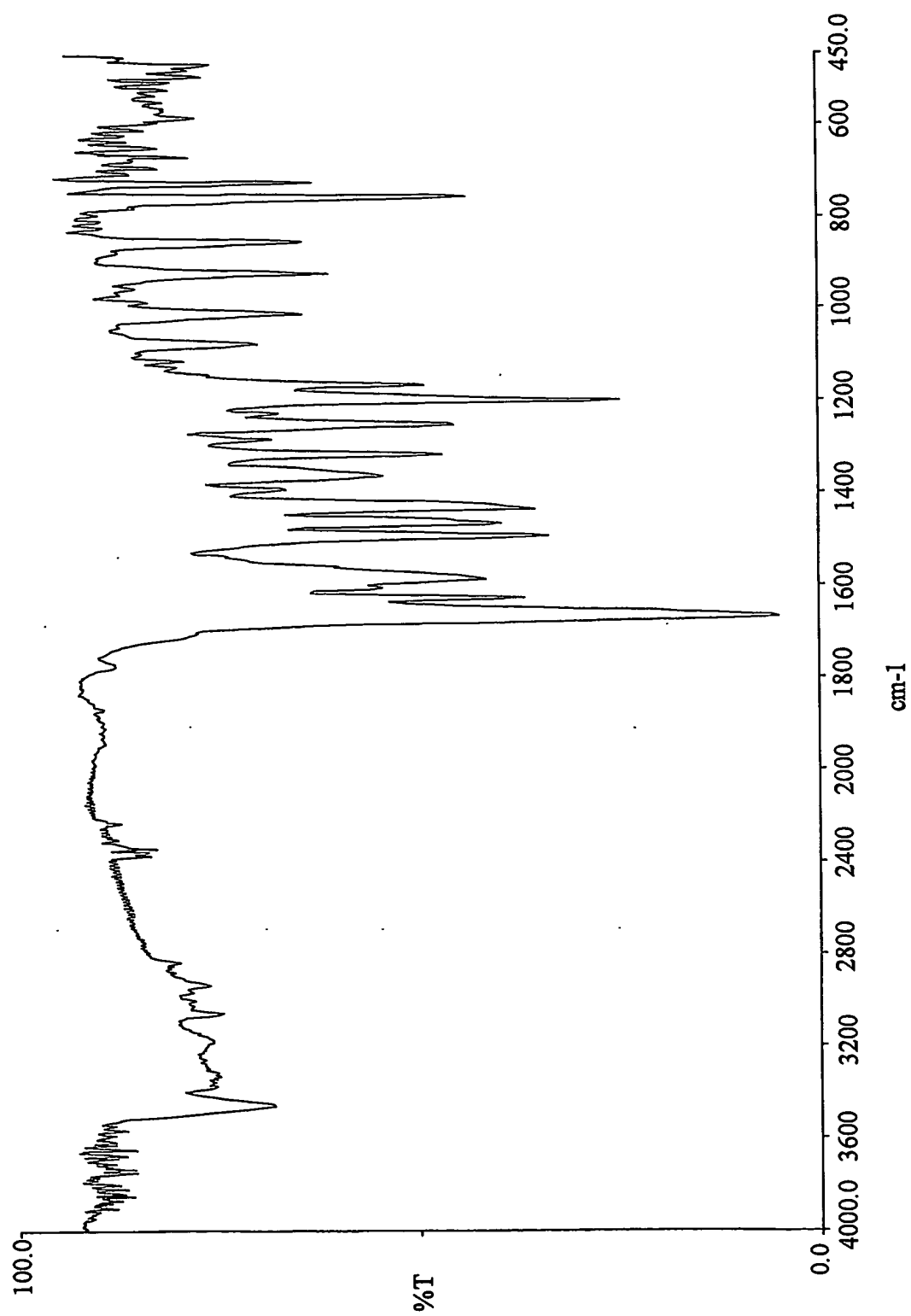
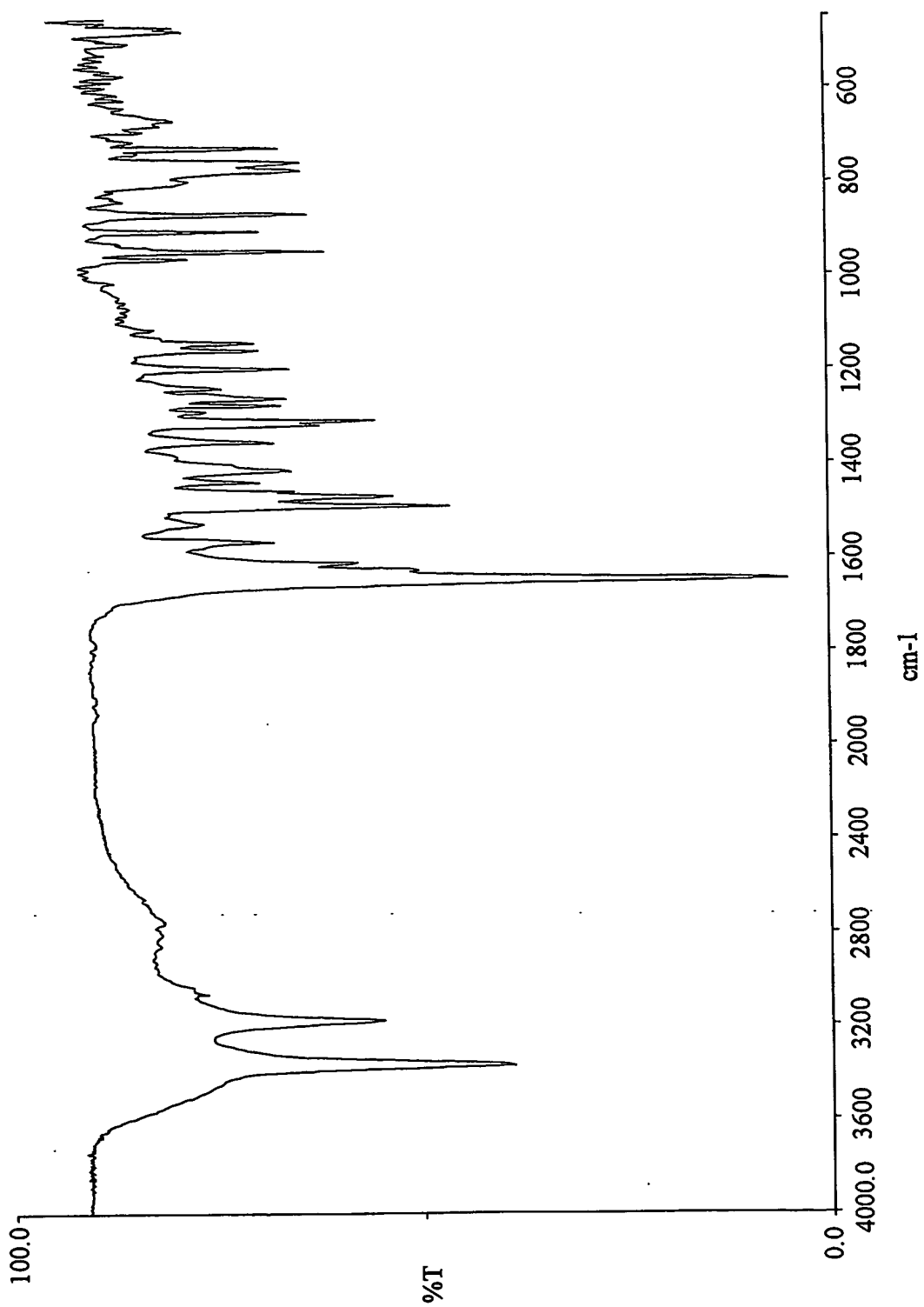
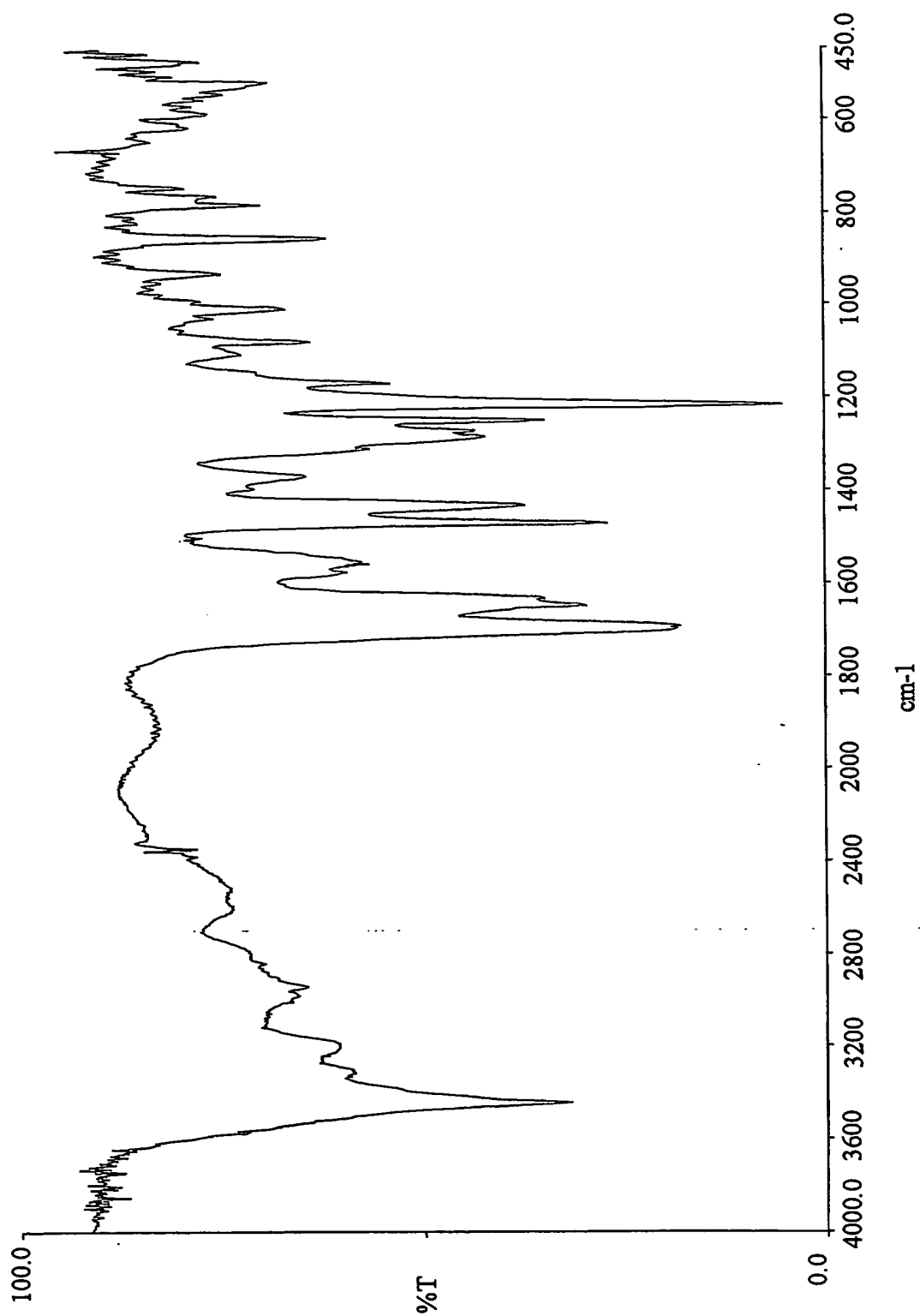


図 18



19/33

図 19



20/33

図 20

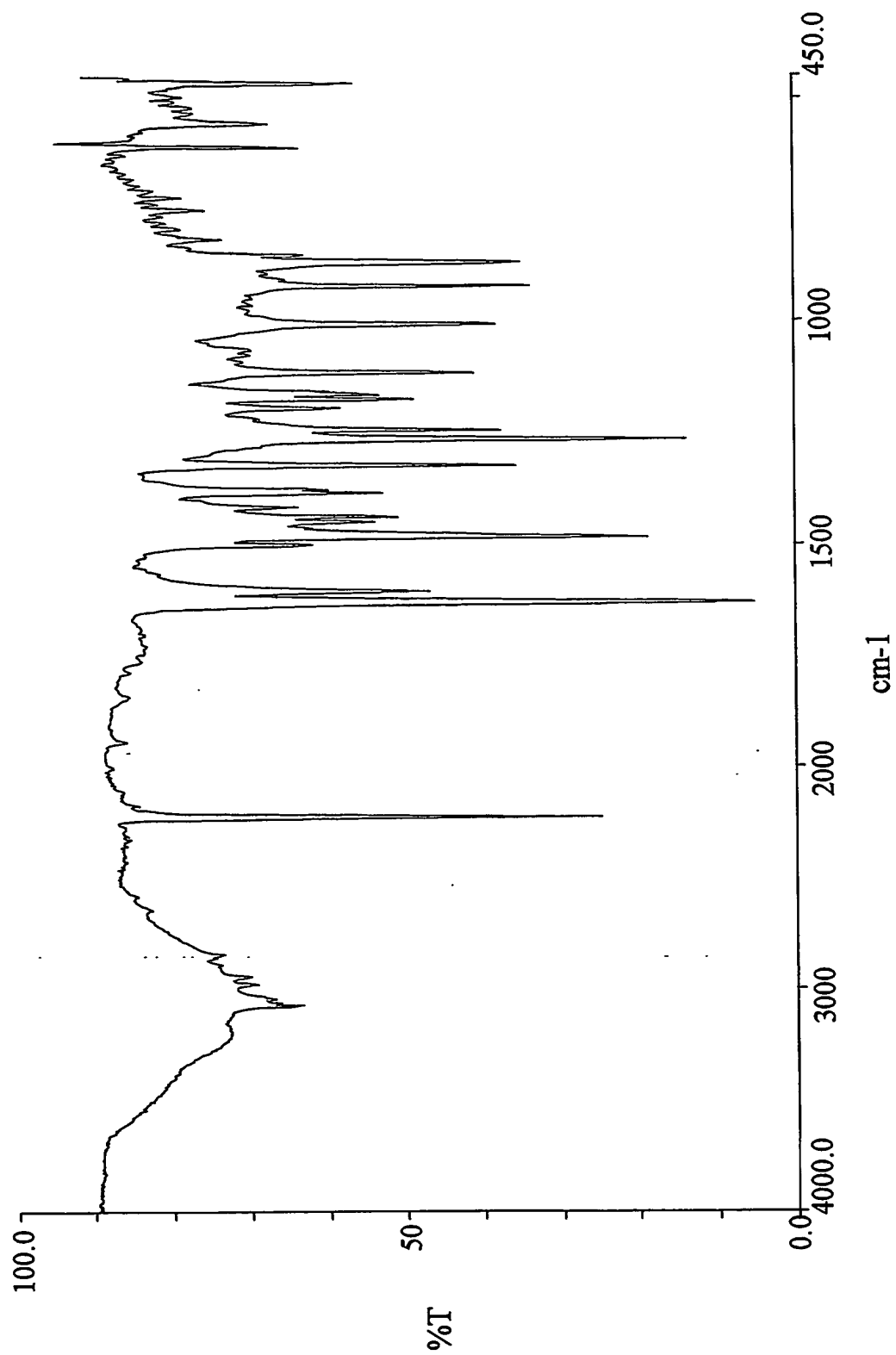


図 2 1

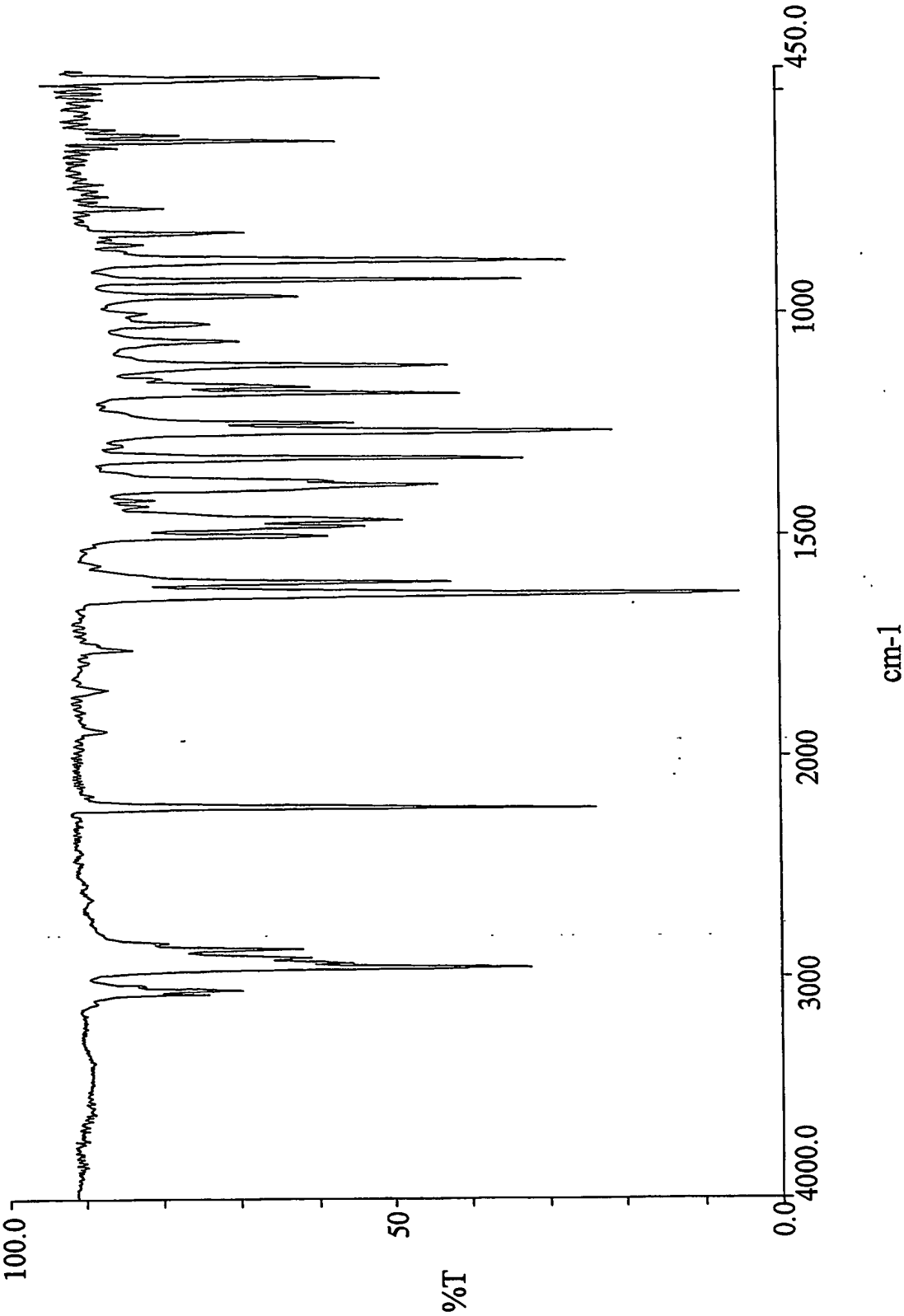


図 2 2

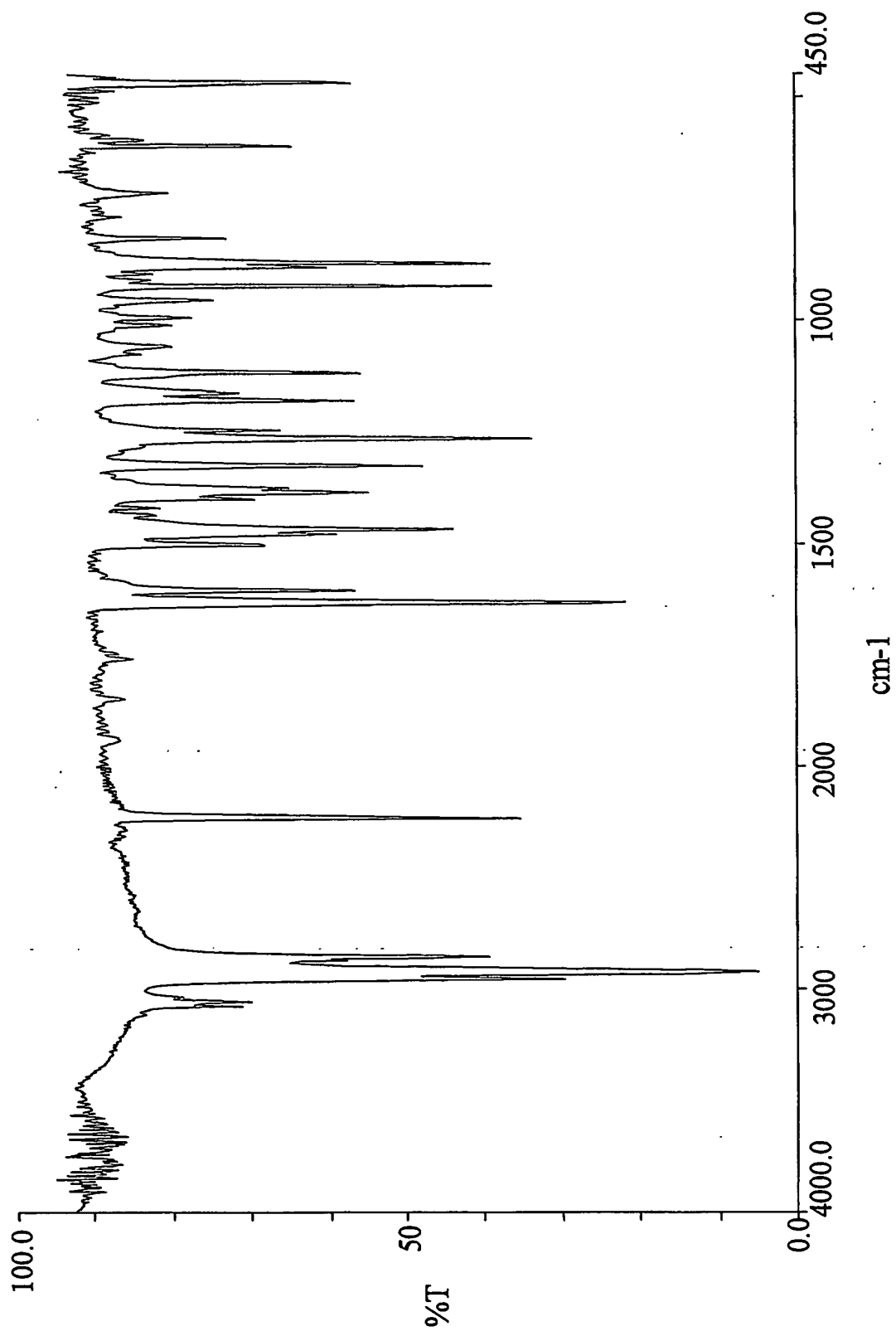


図 23

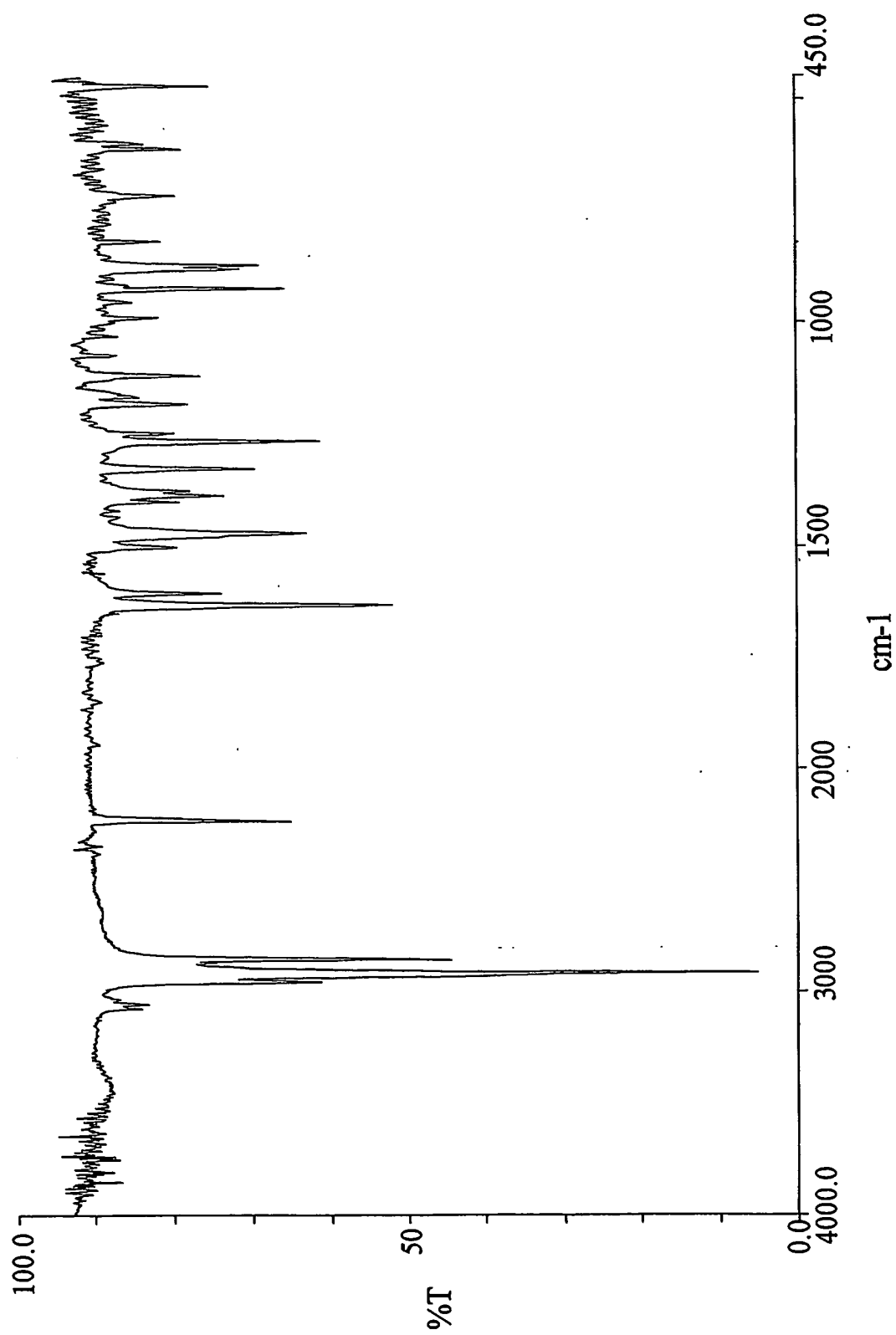
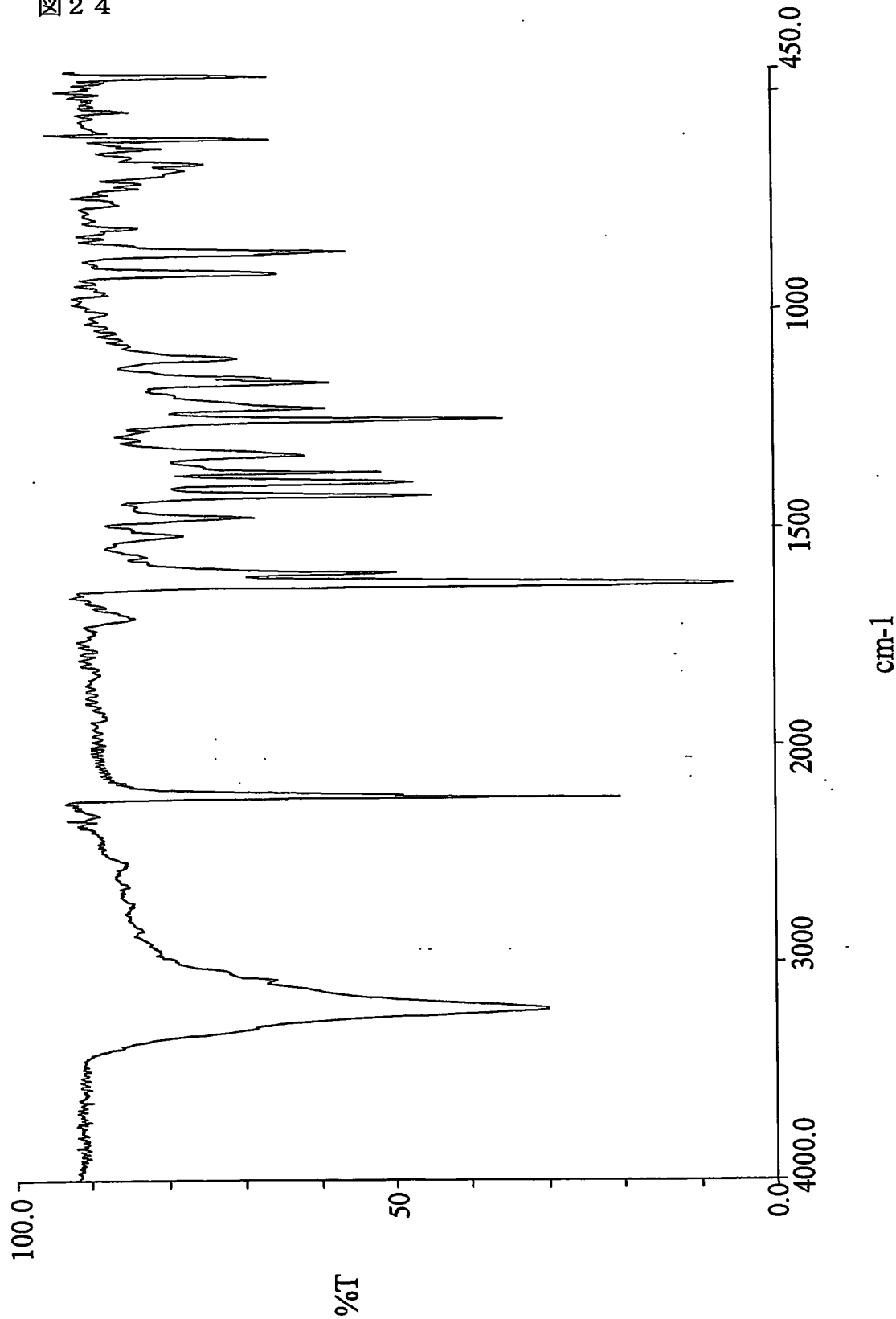
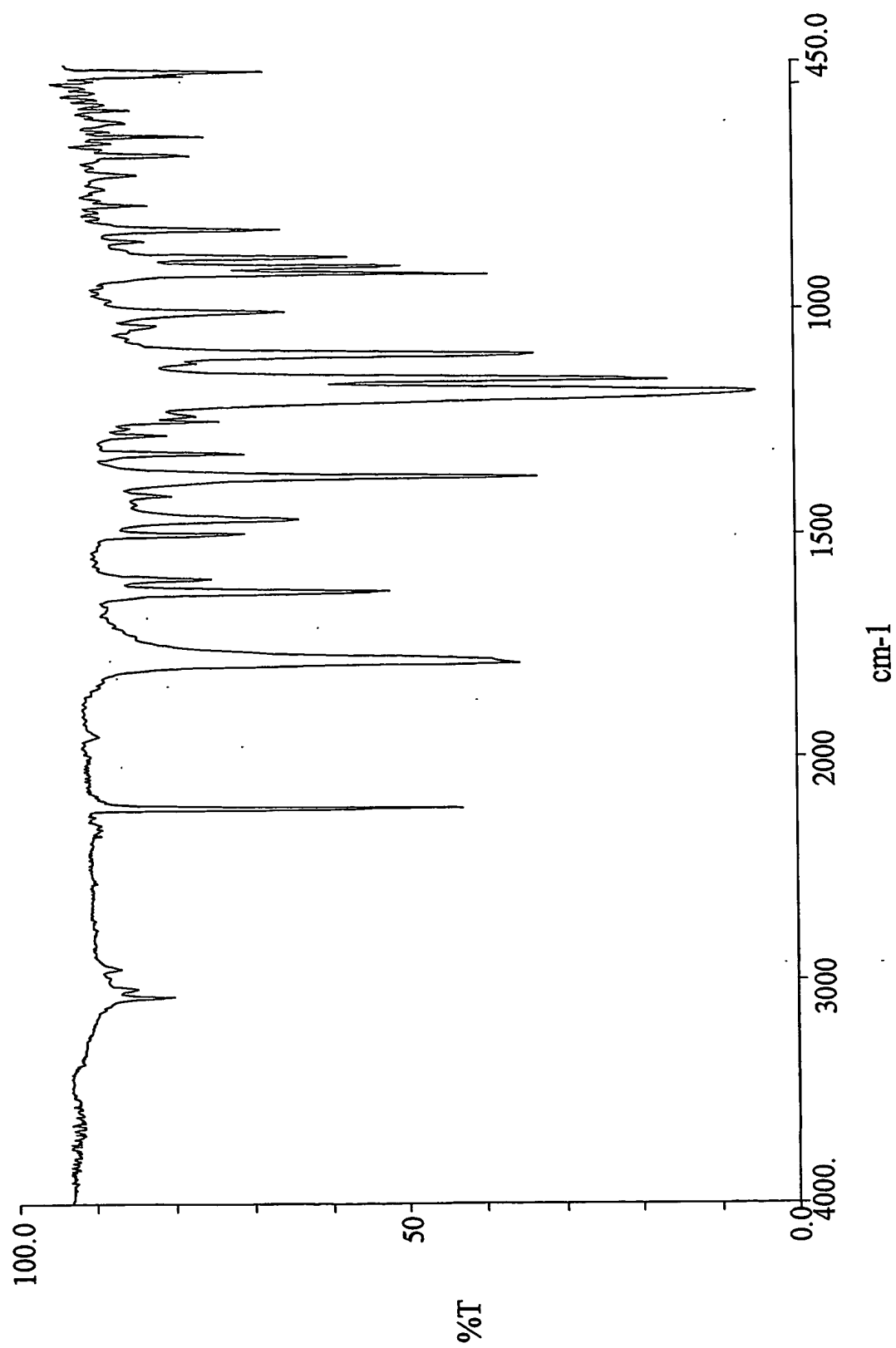


図 2 4



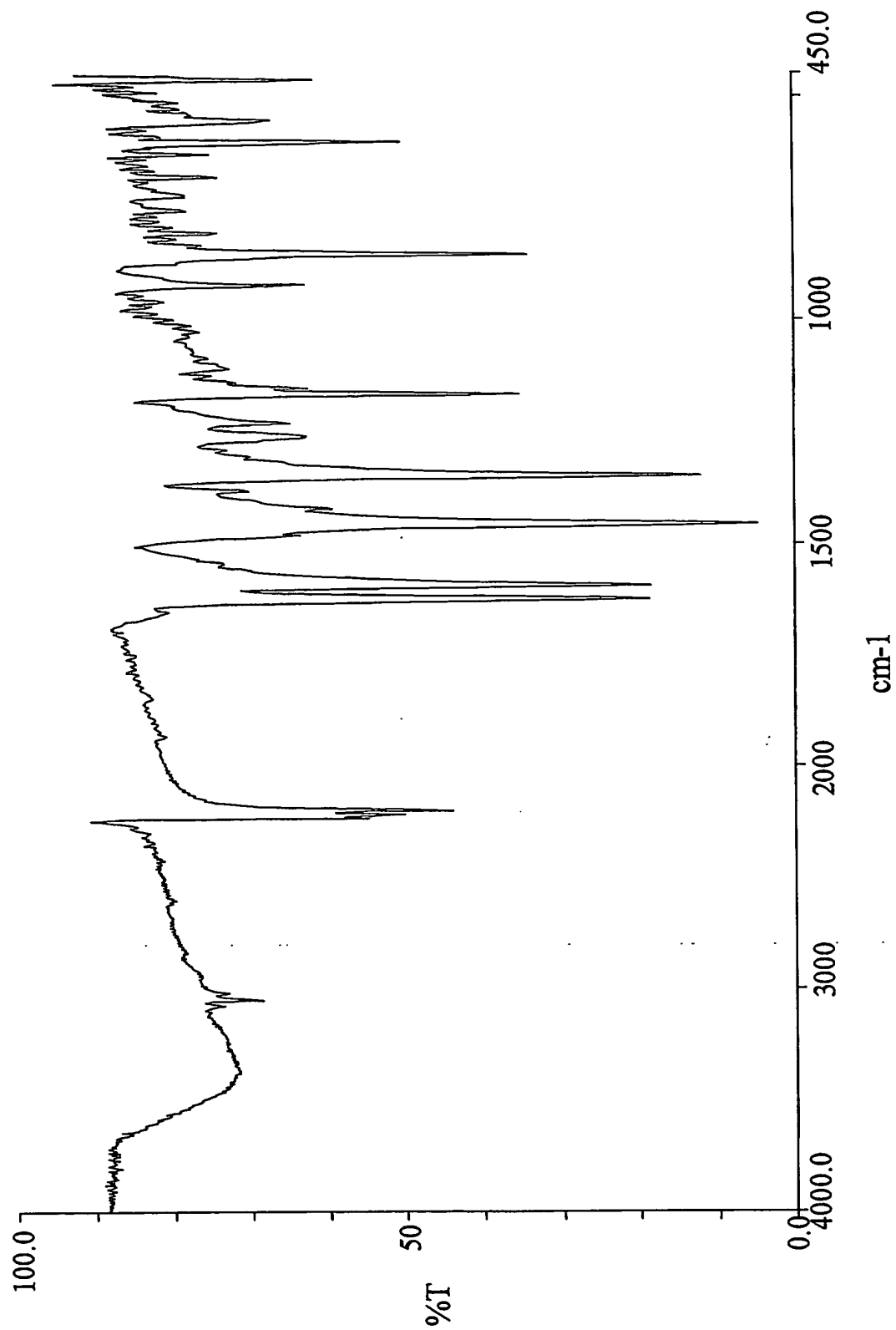
25/33

図 2 5



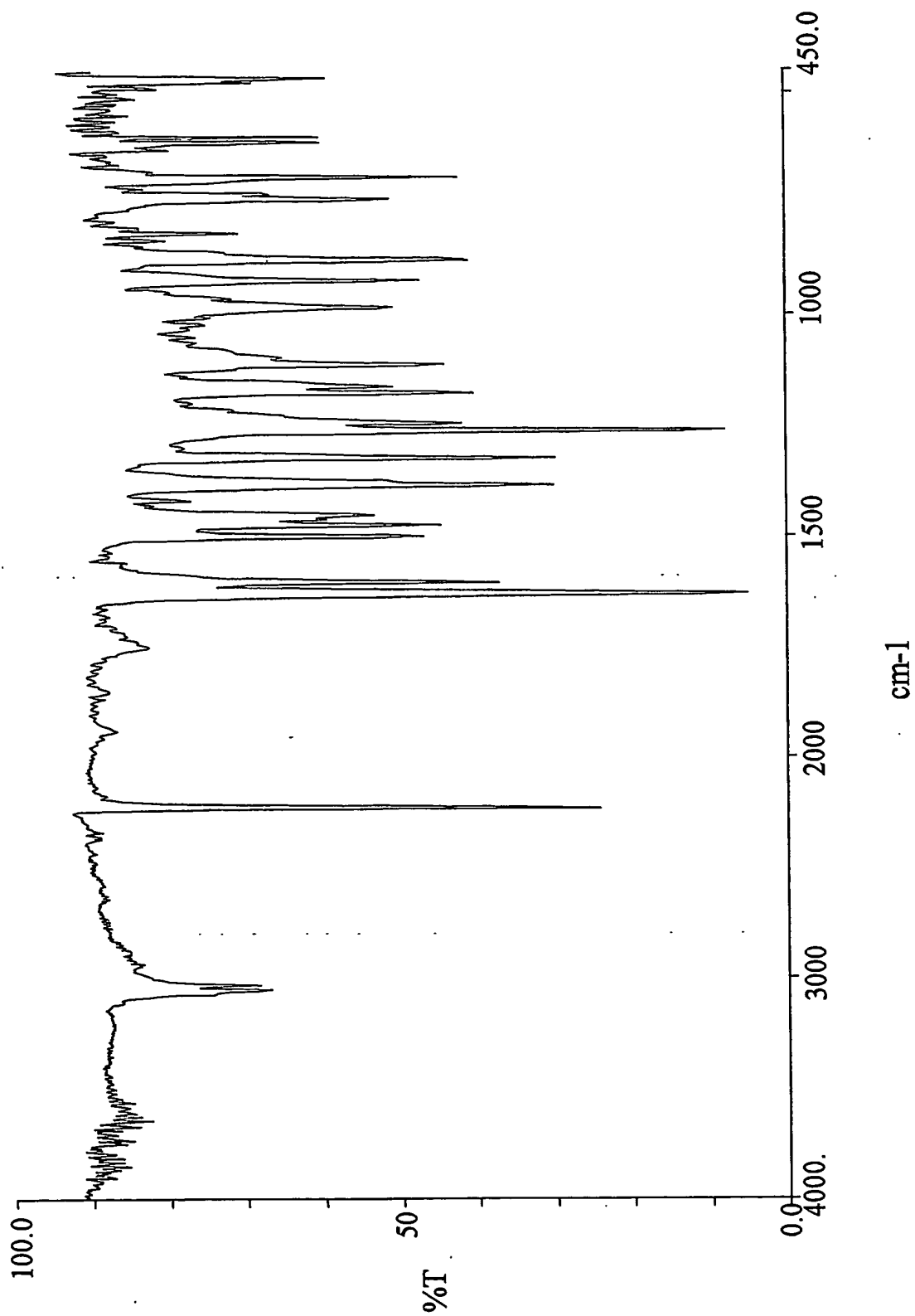
26/33

図 26



27/33

図 27



28/33

28

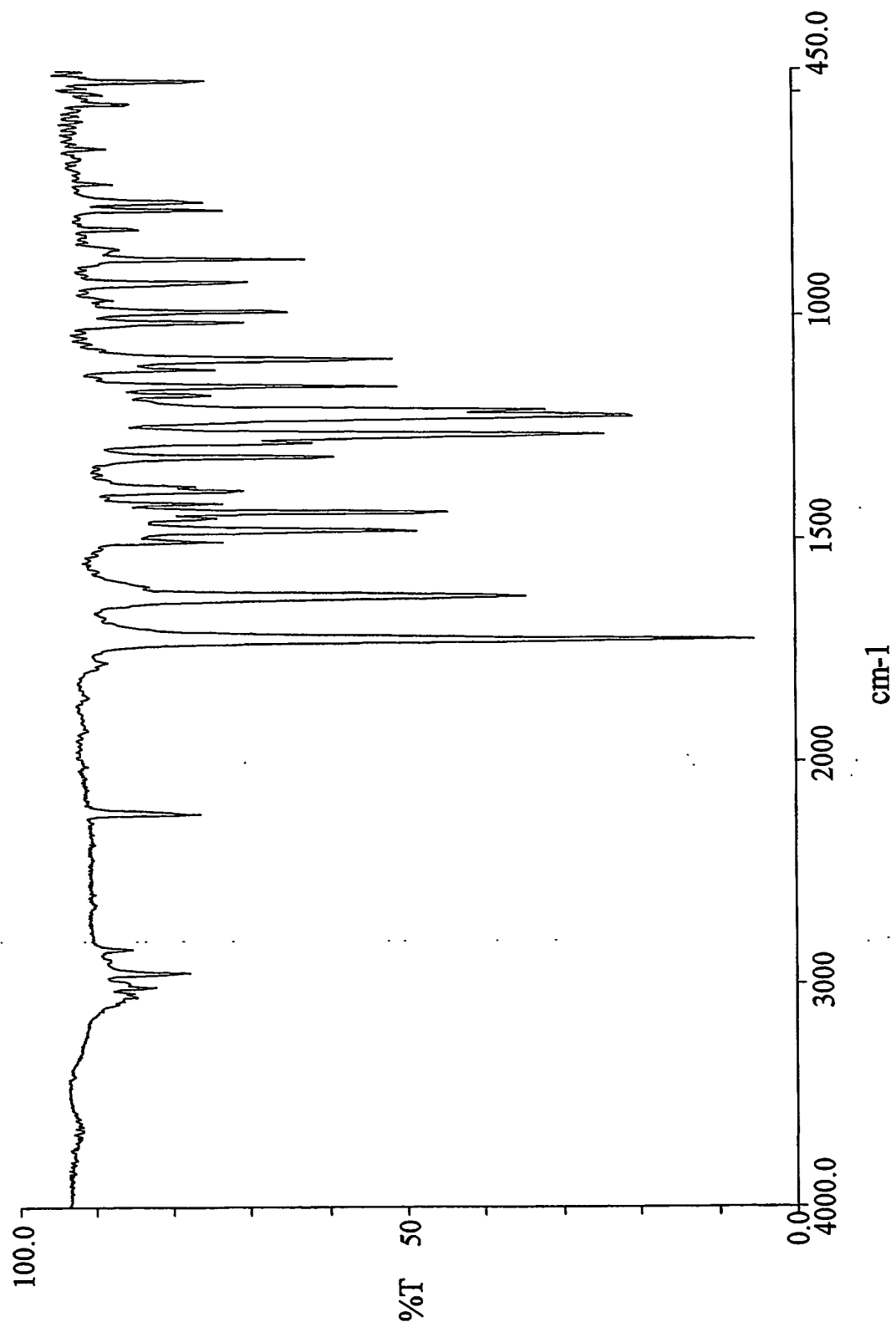
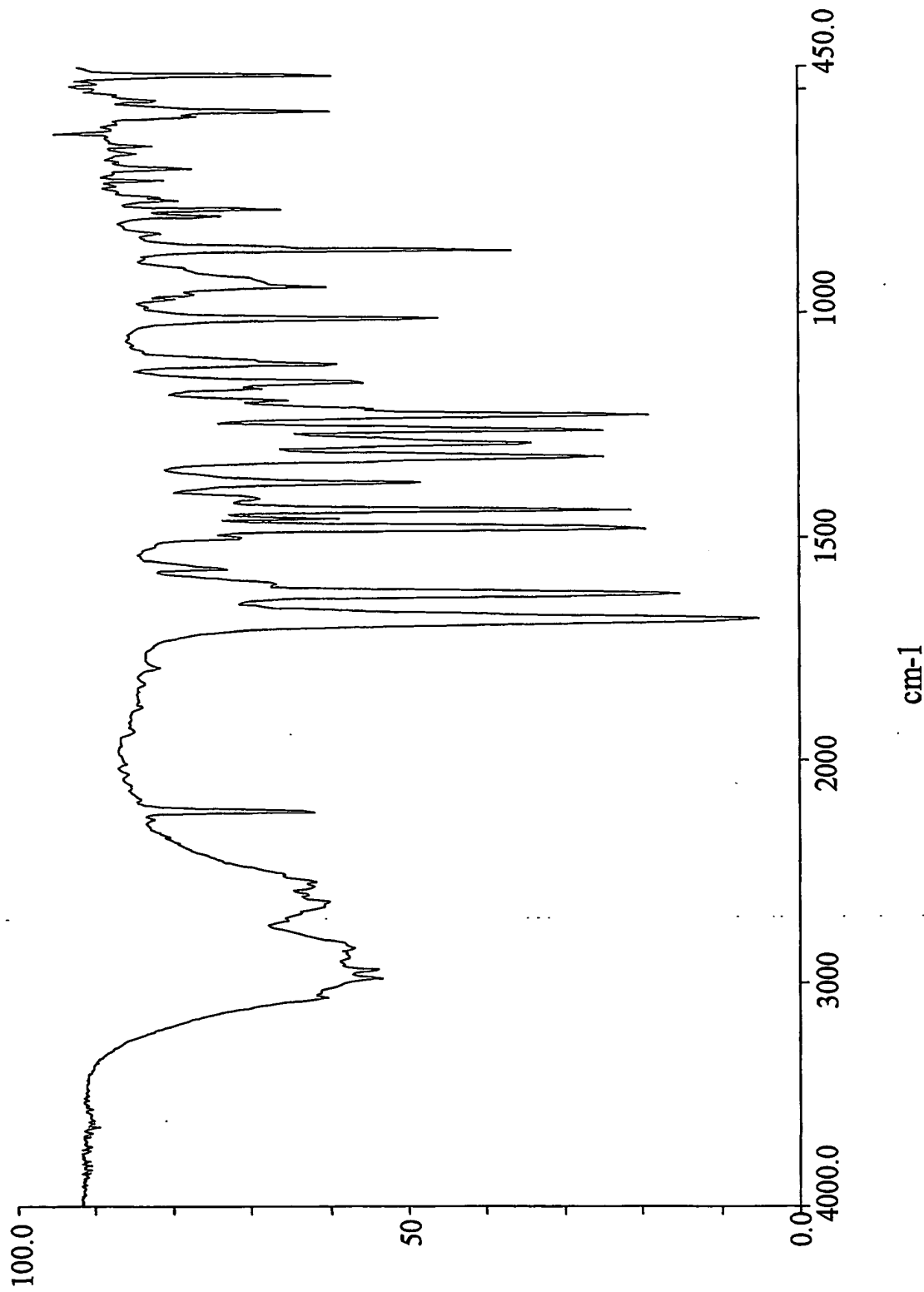


図 29



30/33

図 30

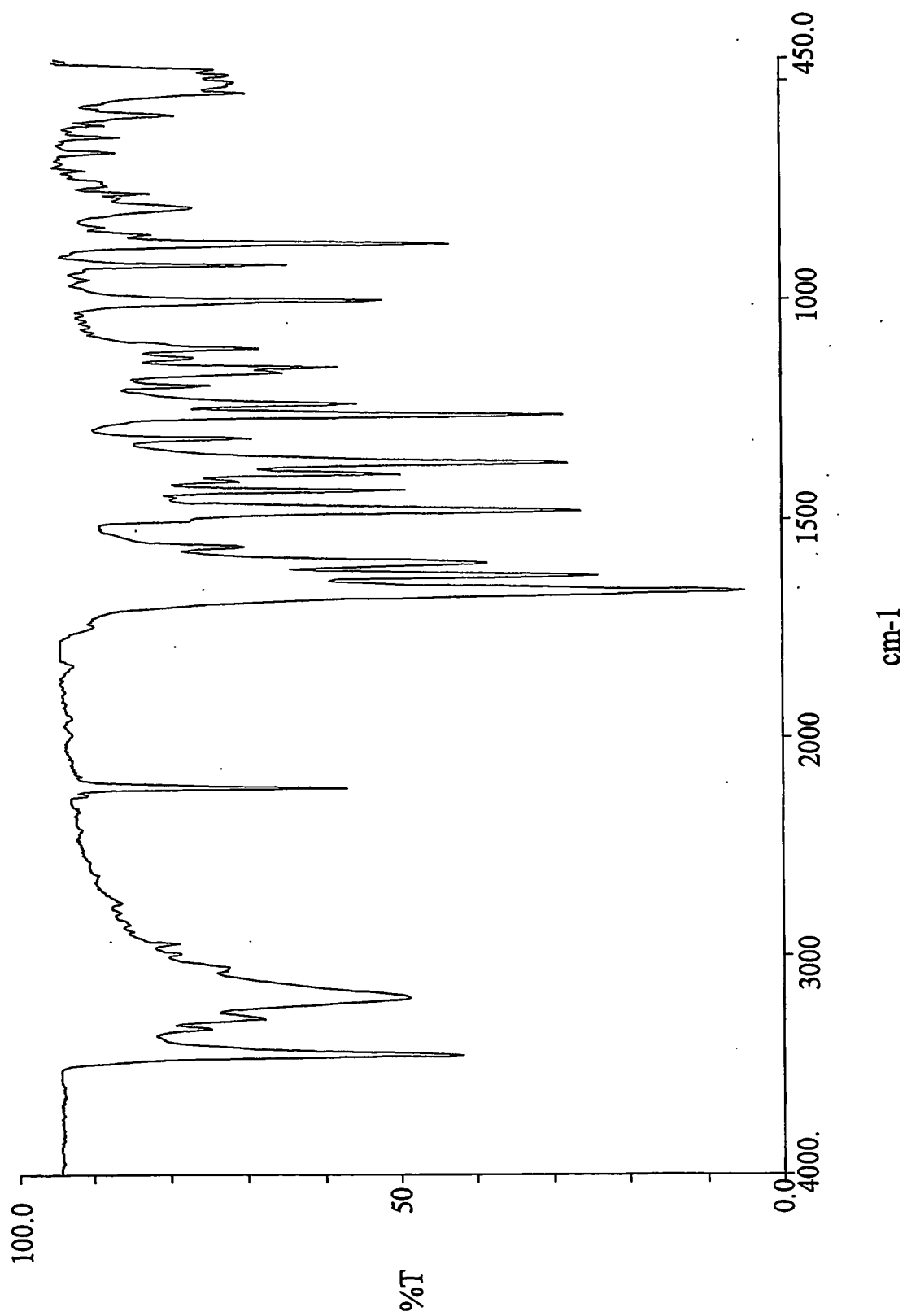


図 3 1

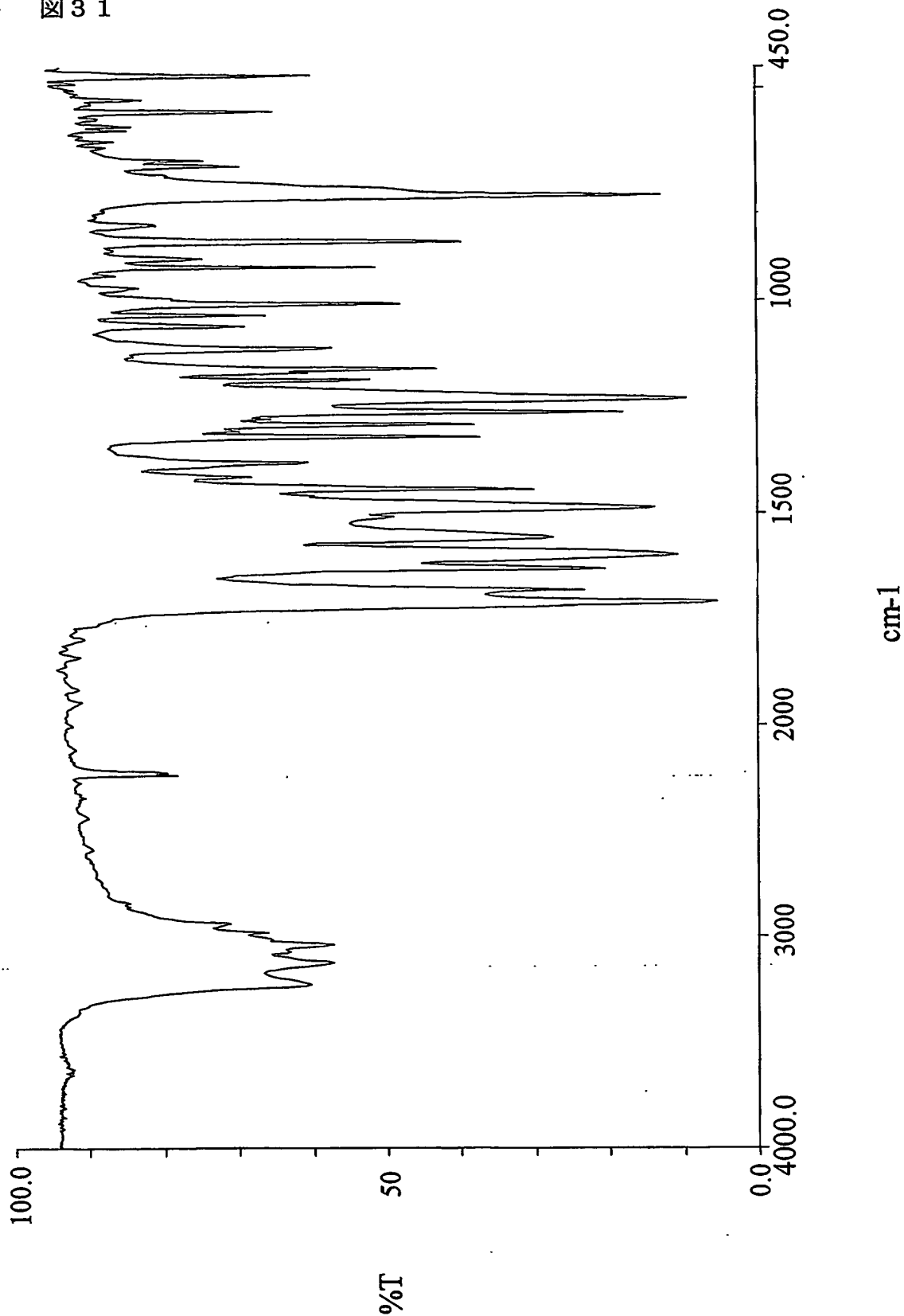
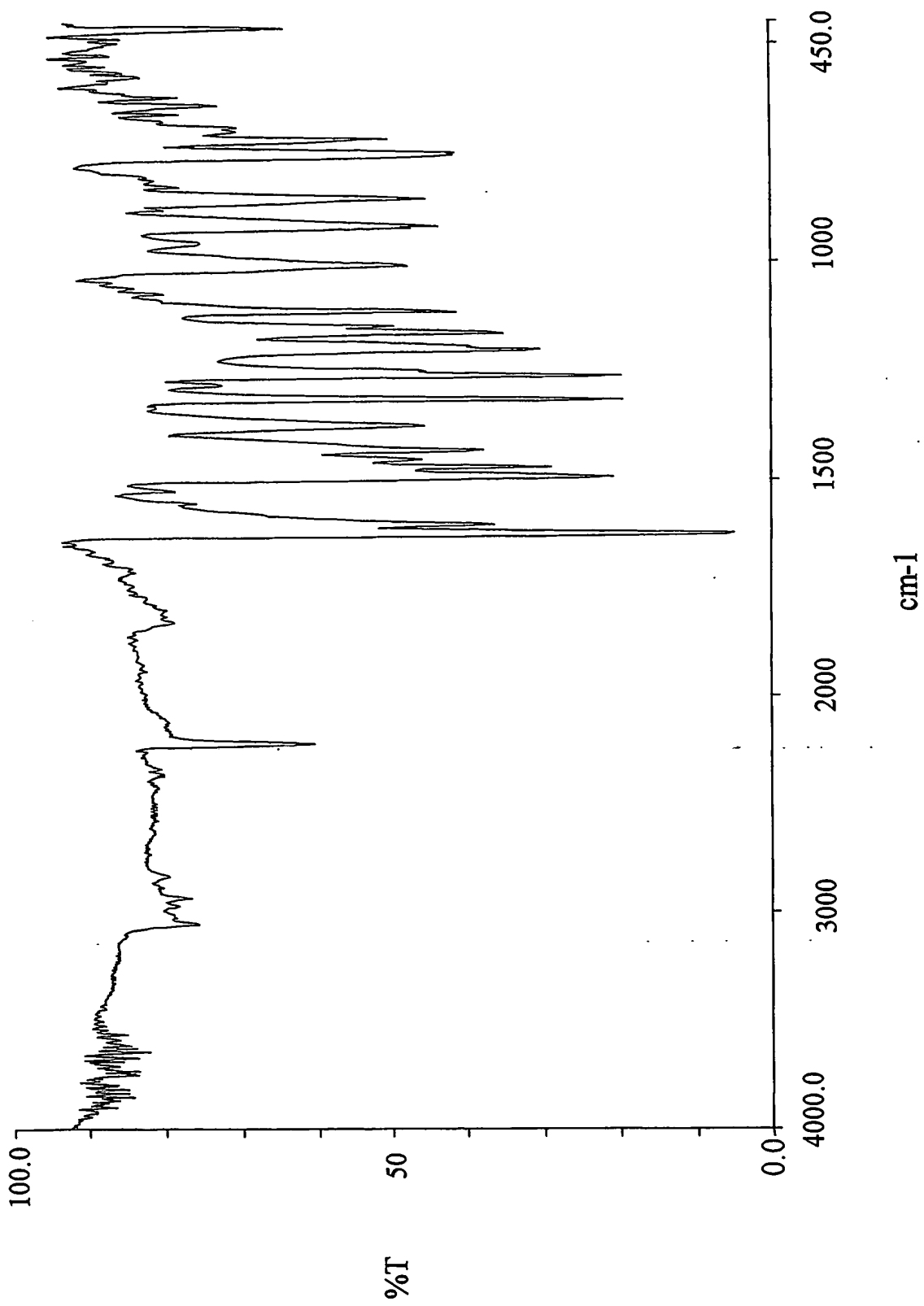
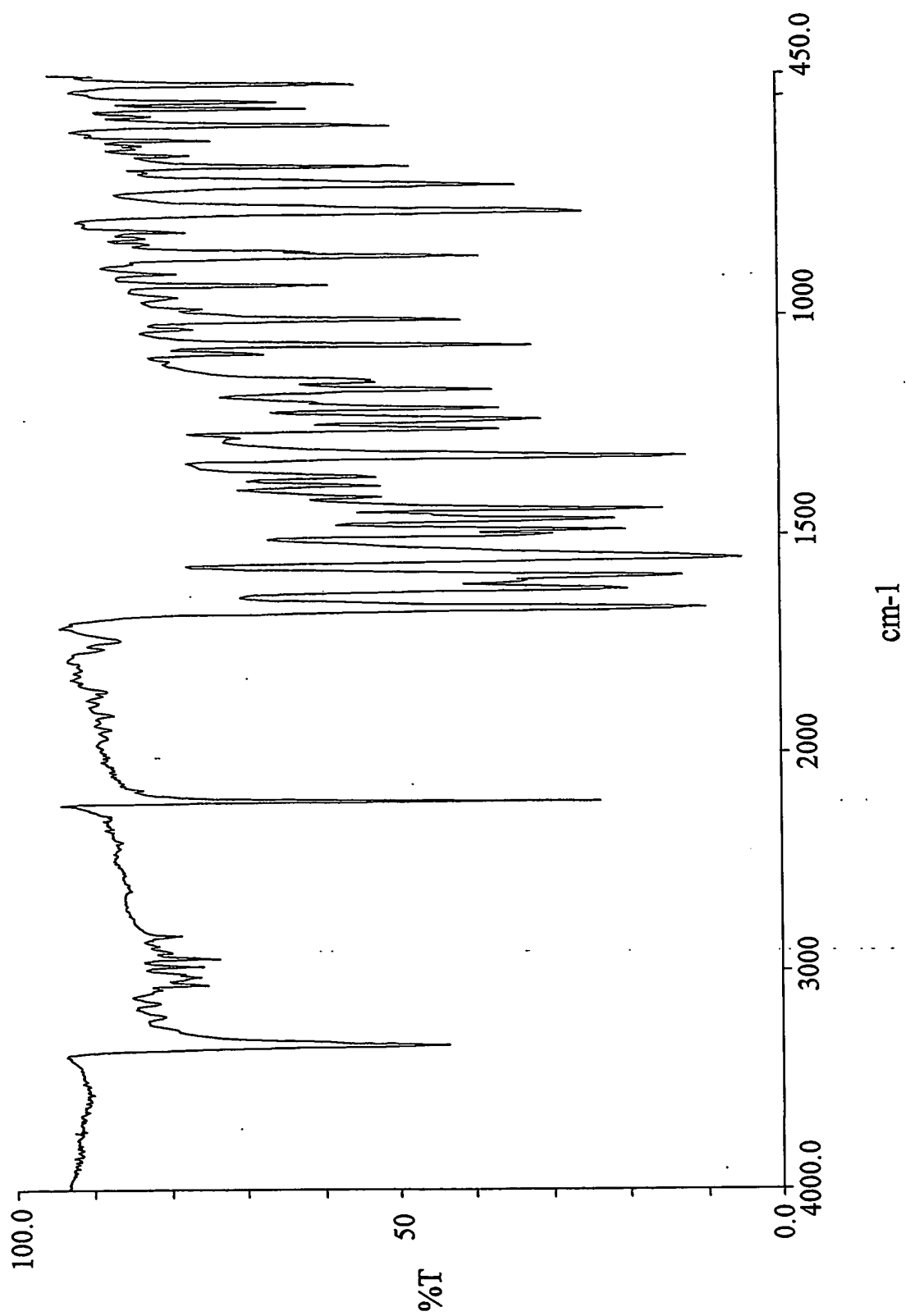


図 3 2



33/33

図 3 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C235/66, 255/53, 255/54, 255/55, 255/57, C07C253/20, 273/18, 275/54, C07D277/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C235/00, 255/00, 253/00, 273/00, 275/00, C07D277/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | WO 96/32366 A1 (Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyusho), 17 October, 1996 (17.10.96), Pages 4 to 9 & EP 765858 A1 & US 5786523 A & US 5847233 A | 1-7 |
| Y | WO 98/16498 A1 (Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyusho), 23 April, 1998 (23.04.98), Pages 8 to 20 & EP 882705 A1 & US 6072042 A | 1-7 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | WO 00/68178 A1 (Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyusho), 16 November, 2000 (16.11.00), Pages 3 to 8 & EP 1095930 A1 & US 6284924 B1 | 1-7 |
| X | GAO, Yang et al.; Utilization of a peptide lead for the discovery of a novel PTP1B-binding motif, Journal of Medicinal Chemistry, 2001, 44(18), 2869-2878 | 4 |
| X Y | US 3335168 A (Interchemical Corp.), 08 August, 1967 (08.08.67), (Family: none) | 4 1-7 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C235/66, 255/53, 255/54, 255/55, 255/57,
C07C253/20, 273/18, 275/54, C07D277/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C235/00, 255/00, 253/00, 273/00, 275/00,
C07D277/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | WO 96/32366 A1 (株式会社上野製薬応用研究所) 1996. 10. 17 第4-9頁 & EP 765858 A1 & US 5786523 A & US 5847233 A | 1-7 |
| Y | WO 98/16498 A1 (株式会社上野製薬応用研究所) 1998. 04. 23 第8-20頁 & EP 882705 A1 & US 6072042 A | 1-7 |
| Y | WO 00/68178 A1 (株式会社上野製薬応用研究所) 2000. 11. 16 第3-8頁 & EP 1095930 A1 & US 6284924 B1 | 1-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | GAO, Yang et al., Utilization of a peptide lead for the discovery of a novel PTP1B-binding motif, Journal of Medicinal Chemistry, 2001, 44(18), 2869-2878 | 4 |
| X | US 3335168 A(Interchemical Corp.)1967.08.08 | 4 |
| Y | (ファミリーなし) | 1-7 |